

MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

## RÓWNOWAGA ADSORPCJI TLENU NA ADSORBENTACH ZEOLITOWYCH STOSOWANYCH W PROCESACH WYDZIELANIA DITLENKU WĘGLA ZE STRUMIENI SPALIN

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

Przedstawiono wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu na zeolitowych sitach molekularnych 13X, które mogą być stosowane w adsorpcyjnych procesach wydzielania CO<sub>2</sub> ze strumieni spalin. Stwierdzono, że tlen jest najsłabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych. Stwierdzono także, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie, a z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne dla mieszanin azotu, tlenu i ditlenku węgla ma sito Grace.

Experimental results are presented on the adsorption equilibria of oxygen over zeolite molecular sieves 13X which may be used in the separation of CO<sub>2</sub> from flue gas streams. It is found that oxygen is the weakest adsorbing species among the main components of a dry flue gas. It is also concluded that, over a range of pressures between 0 and 1 bar, the selectivities are very high. Of the two adsorbents studied ZMS 13X Grace has clearly better separation properties for mixtures of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> than its Molsiv counterpart.

### 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> ze strumieni spalin energetycznych. Kluczowym problemem przy projektowaniu takiego procesu jest dobór

odpowiedniego adsorbentu, który z jednej strony będzie posiadał dużą pojemność adsorpcyjną dla CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub> 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 należy uwzględnić wszystkie składniki rozdzielanej mieszaniny, a w suchym strumieniu spalin w znaczących stężeniach (do 10%) występuje także tlen. W niniejszej pracy przedstawiono zatem wyniki badań równowagi adsorpcji tlenu na zeolitowych sitach molekularnych 13X firm Molsiv i Grace.

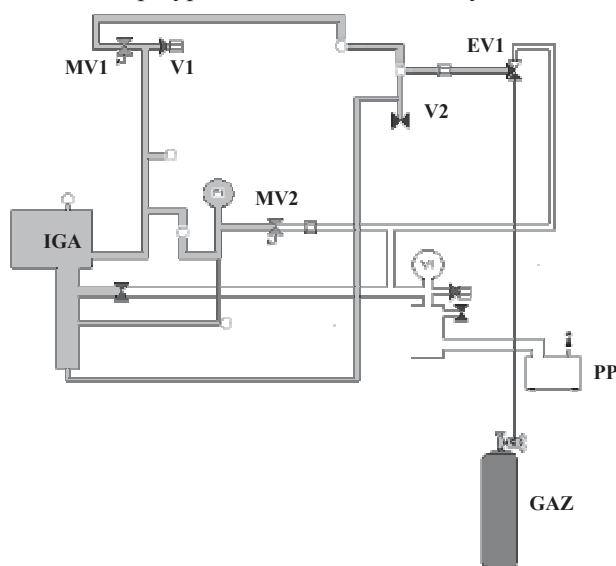
## 2. METODYKA BADAŃ

Badania adsorpcji tlenu 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. Izoterm adsorpcji gazów mogą być wyznaczane w szerokim zakresie ciśnienia (od 0 do 20 bar) i temperatury (od 110 do 723 K). Masa próbki jest rejestrowana w sposób ciągły jako funkcja czasu, zatem z każdym punktem izotermi 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. Gaz doprowadzany jest z butli. 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. Pomiarów 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 – analizator grawimetryczny, 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

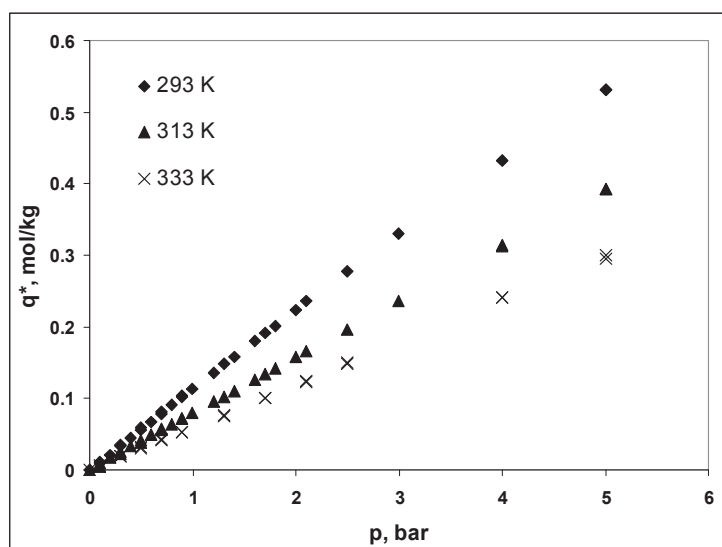
Fig. 1. Intelligent gravimetric analyser. IGA – analyser, PP – vacuum pump, GAZ – gas supply, MV1 – inlet valve, MV2 – outlet valve, EV1 – three-way valve, V1 – safety valve, V2 – ambient air inlet valve

Izotermy adsorpcji 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 99,8 % 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). Kiedy ciśnienie w reaktorze osiągało maksymalną zadaną

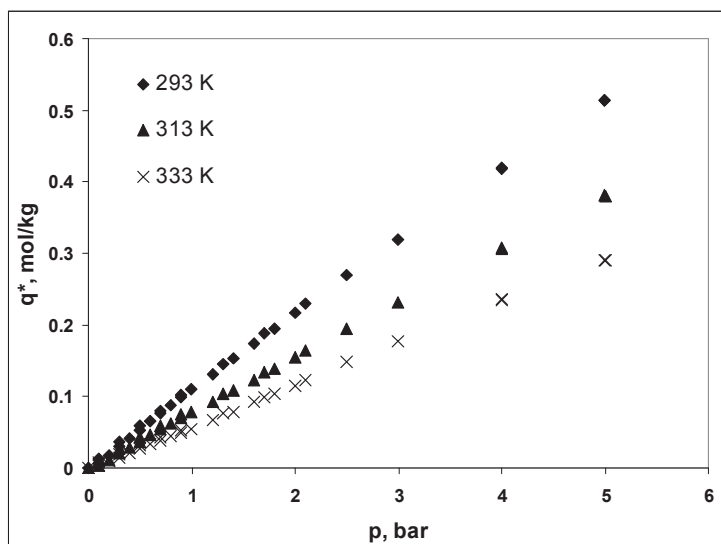
wartość, rozpoczynał się proces jego obniżania z zadaniem krokiem, rejestrowane były krzywe desorpcji oraz odpowiednie wartości równowagowe. Dla każdej próbki przeprowadzano 1 cykl podwyższania ciśnienia i jeden cykl obniżania ciśnienia.

### 3. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

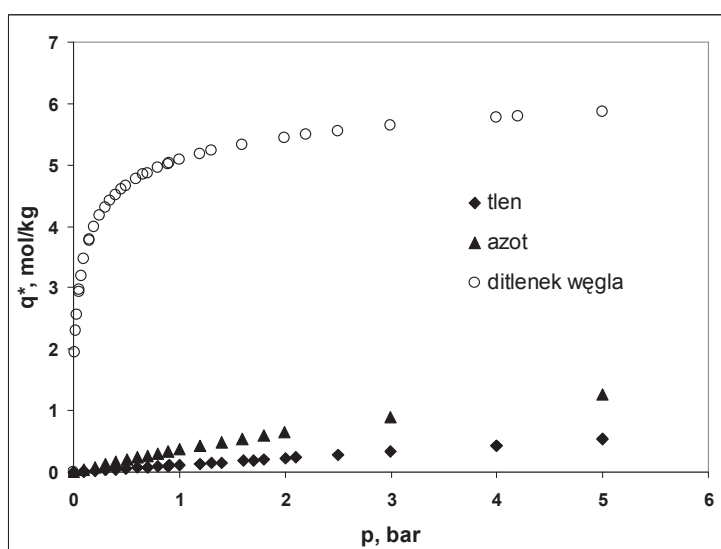
Izotermie tlenu na sitach 13X Molsiv i Grace w zakresie ciśnień 0-5 bar i w temperaturach 20, 40 i 60 °C przedstawiono na rys. 2 i 3. Wszystkie izotermie są praktycznie prostoliniowe w całym zakresie ciśnień, co sugeruje, że tlen adsorbuje się dość słabo na sitach 13X. Potwierdza to rys.4, na którym zestawiono izotermie tlenu oraz azotu i ditlenku węgla [2] na sicie Grace w temperaturze 20 °C. Jak widać tlen jest najslabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych. Na rys. 2 i 3 można także zauważyć, że izotermie adsorpcji tlenu na obu badanych sitach 13X są bardzo zbliżone. Wyznaczone w tej pracy stężenia równowagowe tlenu są także zbliżone do danych przedstawionych w pracach Jayaramana *i in.* [3] oraz Zahry *i in.* [4], dotyczących, odpowiednio, adsorpcji tlenu na sitach 13X firm Linde i Zheo. Chem. Co.



Rys. 2. Izotermie adsorpcji tlenu na ZSM 13X Grace  
Fig. 2. Adsorption isotherms for oxygen over ZMS 13X Grace



Rys. 3. Izotermy adsorpcji tlenu na ZSM 13X Molsiv  
Fig. 3. Adsorption isotherms for oxygen over ZMS 13X Molsiv



Rys. 4. Izotermy adsorpcji  $O_2$ ,  $N_2$  i  $CO_2$  w temperaturze 293 K na ZSM 13X Grace  
Fig. 4. Adsorption isotherms for  $O_2$ ,  $N_2$  and  $CO_2$  at a temperature of 293 K over ZMS 13X Grace

## 4. TEORETYCZNY OPIS RÓWNOWAGI ADSORPCJI

Podobnie jak w przypadku danych równowagowych azotu i ditlenku węgla [2] doświadczalne dane równowagowe tlenu opisano przy pomocy izotermy Langmuira-Freundlicha [5]:

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

Zależność parametru  $b$  izotermy od temperatury jest zdefiniowana zależnością:

$$b = b_0 \exp(A/T) \quad (2)$$

Wartości współczynników ( $q_s$ ,  $b_0$ ,  $A$ ) izotermy Langmuira-Freundlicha podano w Tab. 1. Średni błąd względny między stężeniami równowagowymi doświadczalnymi i obliczonymi z równania (1) nie przekraczał 8,6% w przypadku sita Grace oraz 13,9 % w przypadku sita Molsiv. Można zatem stwierdzić, że izoterma Langmuira-Freundlicha stosunkowo dobrze opisuje w tym przypadku równowagę adsorpcji. Jej zaletą jest to, że można ją w prosty sposób przekształcić do opisu równowagi adsorpcji mieszanin gazowych [5,6]. W Tab. 1 przedstawiono także wartości całkowitego ciepła adsorpcji ([7]) tlenu na badanych adsorbentach, wyznaczone w oparciu o doświadczalne izostery adsorpcji.

Tab. 1. Współczynniki izotermy Langmuira-Freundlicha

$q_s$ [mol/kg]	$b_0$ [bar <sup>-n</sup> ]	A [K]	n [-]	$\Delta H$ [kJ/mol]
<b>ZSM 13X HP 8x12 Molsiv</b>				
3,674	$1,43 \cdot 10^{-4}$	1572,2	1,041	9,05
<b>ZSM 13X Grace</b>				
5,323	$1,07 \cdot 10^{-4}$	1552,8	1,026	9,49

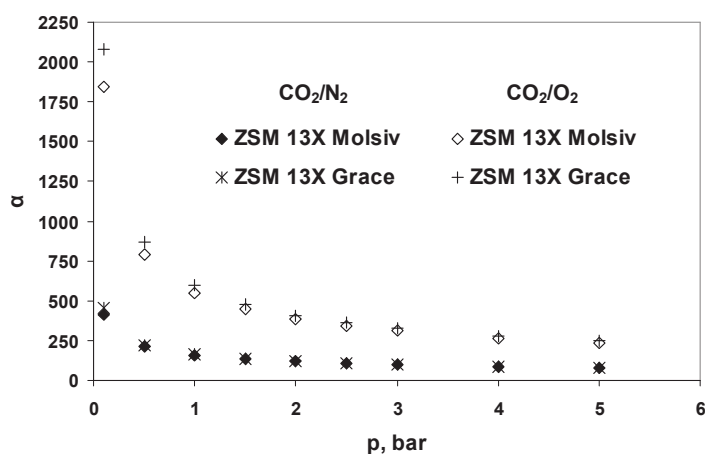
## 5. OCENA WŁAŚCIWOŚCI SEPARACYJNYCH BADANYCH ADSORBENTÓW

W celu oceny własności rozdzielczych badanych adsorbentów wyznaczono współczynniki selektywności ditlenku węgla względem tlenu i azotu dla różnych ciśnień bezwzględnych. Współczynnik selektywności  $\alpha$  zdefiniowano zależnością, [8]:

$$\alpha_{i/j} = \frac{q_i^* / q_j^*}{y_i / y_j} \quad (3)$$

Założono przy tym, że suchy strumień spalin zawiera 13,3 % obj. CO<sub>2</sub>, 80,7 % obj. N<sub>2</sub> oraz 6 % obj. O<sub>2</sub>. Stężenia równowagowe azotu i ditlenku węgla wyznaczano na

podstawie danych zamieszczonych w pracy [2]. Zależność współczynnika selektywności od ciśnienia w temperaturze 20°C przedstawiono na rys.5. Jak można zauważyć, współczynnik selektywności maleje ze wzrostem ciśnienia dla obu adsorbentów. Współczynniki selektywności CO<sub>2</sub> względem tlenu są zdecydowanie wyższe niż współczynniki selektywności CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, zwłaszcza w obszarze niskich ciśnień, istotnym z punktu widzenia adsorpcyjnego procesu wydzielania CO<sub>2</sub> ze spalin. Uwzględnianie tlenu w obliczeniach symulacyjnych takiego procesu powinno zatem prowadzić do uzyskiwania wyższych sprawności odzysku ditlenku węgla i jego stężeń w gazie wzbogaconym niż w przypadku symulowania rozdziału mieszaniny CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, czyli traktowania tlenu i azotu jako pojedynczego składnika. Z danych doświadczalnych, przedstawionych na rys. 5, wynika również, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie i wahają się od 550 do 2080 w przypadku CO<sub>2</sub> i tlenu oraz od 157 do 453 w przypadku CO<sub>2</sub> i azotu. Z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne ma w tym zakresie ciśnień sito Grace.



Rys. 5. Współczynniki selektywności CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> w temperaturze 293 K  
Fig. 5. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> selectivity coefficients at a temperature of 293 K

## WNIOSKI

- W wyniku badań przeprowadzonych na zeolitowych sitach molekularnych 13X stwierdzono, że tlen jest najslabiej adsorbującym się gazem, spośród głównych składników spalin suchych.

- Stwierdzono także, że w zakresie ciśnień 0-1 bar współczynniki selektywności są bardzo wysokie, a z obu badanych adsorbentów wyraźnie lepsze właściwości separacyjne dla mieszanin azotu, tlenu i ditlenku węgla ma sito Grace.
- Przedstawione w niniejszej pracy izotermy i ciepła adsorpcji tlenu na sitach 13X mogą być wykorzystane w modelowaniu i optymalizacji procesu PSA do usuwania ditlenku węgla z gazów odlotowych.

## OZNACZENIA - SYMBOLS

$A$	– współczynnik w równaniu (2), K coefficient in Eq. (2)
$b$	– współczynnik izotermy Langmuira-Freundlicha, $l \cdot \text{bar}^{-n}$ coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
$b_0$	– współczynnik w równaniu (2), $l \cdot \text{bar}^{-n}$ coefficient in Eq. (2)
$n$	– współczynnik izotermy Langmuira-Freundlicha coefficient of the Langmuir-Freundlich isotherm
$p$	– ciśnienie, bar pressure
$q^*$	– stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ equilibrium adsorbed phase concentration
$q_s$	– stężenie równowagowe fazy zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$ , $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ equilibrium adsorbed phase concentration for $p \rightarrow \infty$
$T$	– temperatura, K temperature
$y$	– udział molowy mole fraction
$\alpha$	– współczynnik selektywności selectivity coefficient
$\Delta H$	– całkowite ciepło adsorpcji, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ integral heat of adsorption

## NDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

$i, j$	– składnik $i, j$ component $i, j$
--------	---------------------------------------

## 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] JAYARAMAN A., YANG R.T., CHO S.-H., BHAT T.S.G., CHOUDARY V.N., *Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX Zeolites*. *Adsorption*, 2002, 8, 271.
- [4] ZAHRA M., JAFAR T., MASOUD M., *Study of a Four-Bed Pressure Swing Adsorption for Oxygen Separation from Air*. *Int. J. Chem. and Biol. Eng.*, 2008, 1, 139.
- [5] YANG R.T., *Adsorbents. Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, 2003.
- [6] 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.
- [7] VALENZUELA D.P., MYERS A.L., *Adsorption equilibrium data handbook*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1989.
- [8] RUTHVEN D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, John Wiley & Sons, 1984.

MAREK TAŃCZYK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, MANFRED JASCHIK

#### ADSORPTION ISOTHERMS OF OXYGEN OVER ZEOLITE ADSORBENTS USED IN THE SEPARATION OF CO<sub>2</sub> FROM FLUE GASES

The removal of CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> adsorption capacity and, additionally, be highly selective towards CO<sub>2</sub> compared with the other components of the flue gas, including oxygen. The present study shows the results of experimental studies concerning oxygen 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.

Oxygen adsorption isotherms for the two adsorbents were measured over a range of pressures (0-5 bars) and at temperatures of 20, 40 and 60 °C (Figs. 2 and 3). All the isotherms are virtually straight lines for the experimental conditions employed. Fig 4 shows the O<sub>2</sub> isotherm, alongside those of nitrogen and carbon dioxide [2], over ZMS 13X Grace at 20 °C. It is found that among the principal components of the dry flue gas, oxygen is the weakest adsorbing species on ZMS 13X. The experimental data are correlated using the Langmuir-Freundlich isotherm (equations 1 and 2); the values of the individual coefficients as well as the integral heats of adsorption are given in Table 1.

To assess the selective properties of the adsorbents studied the values of selectivity coefficients for CO<sub>2</sub> were evaluated (equation 3) relative to O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. The selectivities thus calculated vs. pressure at 20 °C are presented in Fig.5. It is concluded that over the range 0-1 bar the selectivity coefficients are very high. Of the two adsorbents analysed, it is ZMS 13X Grace that exhibits markedly better separation properties for mixtures of nitrogen, oxygen and carbon dioxide.