

Józef NASTAJ, Barbara WILCZYŃSKA

e-mail: jonas@zut.edu.pl

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

Równowaga adsorpcji lotnych związków organicznych na wybranych adsorbentach zeolitowych

Wstęp

Efektywne usuwanie i odzyskiwanie lotnych związków organicznych (VOCs) zapewnia zastosowanie procesów adsorpcyjnych stosujących złoża różnego rodzaju adsorbentów. Dotychczas stosowanymi adsorbentami w procesach adsorpcyjnych były głównie węgle aktywne. W ostatniej dekadzie obserwuje się wzrost zainteresowania złożami zeolitowymi. W przeciwieństwie do węgla aktywnego adsorbenty zeolitowe są niepalne i posiadają bardzo dobre właściwości adsorpcyjne w bardzo szerokim zakresie temperatur, przy czym zachowują one swoją niezmienioną strukturę [1]. Procesy adsorpcyjne na zeolitach pozwalają na odzyskiwanie i rozdzielanie mieszanin gazowych. Taką możliwość zapewniają zeolity ze względu na bardzo wysoką porowatość i strukturę krystaliczną, charakteryzującą się rozmiarami porów o ściśle określonych wymiarach. Także właściwości molekularno-sitowe zeolitów pozwalają na rozdzielanie substancji na podstawie różnicy w rozmiarach i kształcie adsorbowanych cząsteczek.

W ciągu ostatniej dekady wzrosło zainteresowanie możliwością zastosowania adsorbentów zeolitowych w kolumnowych cyklicznych procesach adsorpcyjnych, adsorpcji zmiennotemperaturowej (TSA) oraz adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA). W celu wykonania modelowania matematycznego cyklicznego procesu adsorpcji zmiennotemperaturowej (TSA) (układ: 2-propanol lub toluen – powietrze – adsorbent zeolitowy HiSiv 1000 lub HiSiv 3000) oraz przewidywania tych procesów adsorpcyjnych niezbędna jest znajomość izoterm adsorpcji [2].

W związku z tym wykonano pomiary równowagi adsorpcji czystych składników (2-propanol oraz toluen) na wybranych złożach zeolitowych: HiSiv 1000 (zeolit typu Y) i HiSiv 3000 (zeolit typu MFI). Zakres temperatur, w którym przeprowadzono pomiary równowagi adsorpcji pojedynczych składników odpowiada temperaturom występującym w rzeczywistym kolumnowym cyklicznym procesie TSA.

Opis badań

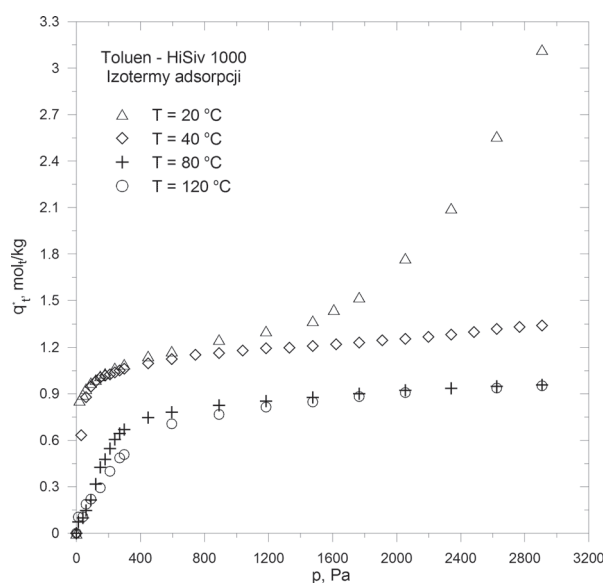
Badania równowagi adsorpcji czystych składników: 2-propanolu i toluenu z roztworu gazowego na adsorbentach zeolitowych HiSiv 1000 i HiSiv 3000 przeprowadzono dynamiczną metodą grawimetryczną [3, 4]. Izoterm adsorpcji wyznaczono w czterech temperaturach, 20, 40, 80 oraz 120°C. Badano następujące układy: 2-propanol – powietrze – zeolit HiSiv 1000; Toluen – powietrze – zeolit HiSiv 1000; 2-propanol – powietrze – zeolit HiSiv 3000 oraz toluen – powietrze – zeolit HiSiv 3000

Wyniki badań

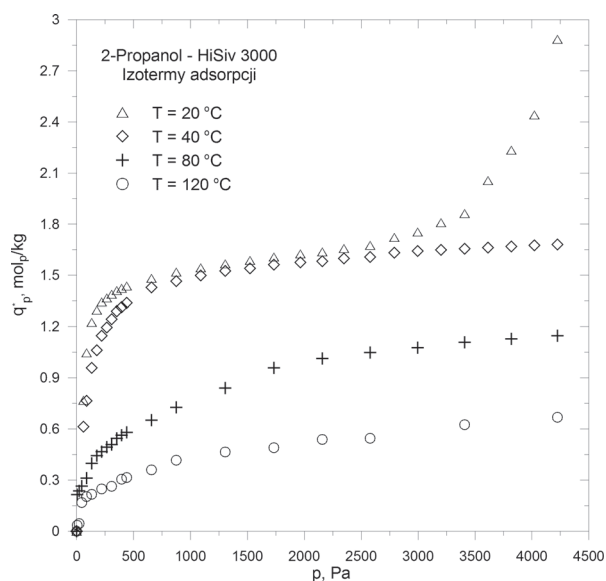
Przykładowe wyniki pomiarów izoterm adsorpcji toluenu na zeolicie HiSiv 1000 przedstawiono na rys. 1 oraz 2-propanolu na zeolicie HiSiv 3000 na rys. 2. Z analizy wszystkich danych pomiarowych wynika, że w przypadku równowagi adsorpcji w najniższej temperaturze (20°C) obserwuje się występowanie, dla wszystkich badanych układów, zjawiska kondensacji kapilarnej. Przebieg krzywych izoterm adsorpcji 2-propanolu i toluenu na badanych adsorbentach zeolitowych w temperaturze 20°C jest charakterystyczny dla typu II izoterm adsorpcji gazów i par według klasyfikacji BDDT [5]. Po przekroczeniu pewnej wartości granicznej prężności względnej ($p/p_s \approx 0,55$) obserwuje się wzrost ilości zaadsorbowanej substancji. W przypadku równowagi adsorpcji 2-propanolu i toluenu na obu adsorbentach zeolitowych dla zakresu wyższych temperatur 40, 80 i 120°C nie zaobserwowano występowania tego zjawiska.

Na podstawie otrzymanych izoterm adsorpcji czystych składników organicznych stwierdzono, że wartości równowagowych stężeń 2-propanolu lub toluenu na adsorbencie zeolitowym HiSiv 1000 są około 20% wyższe niż na adsorbencie HiSiv 3000.

W tym przypadku pojemności adsorpcyjne złożeń mają ścisły związek z rozmiarami porów adsorbentu (promień dominujący) oraz z wielkością powierzchni właściwej.



Rys. 1. Izoterm adsorpcji toluenu na zeolicie HiSiv 1000 w temperaturach 20, 40, 80 oraz 120°C



Rys. 2. Izoterm adsorpcji 2-propanolu na zeolicie HiSiv 3000 w temperaturach 20, 40, 80 oraz 120°C

Wielotemperaturowy model równowagi adsorpcji *Totha*

Wielotemperaturowe równanie izotermy adsorpcji *Totha* bardzo dobrze opisuje równowagę procesu adsorpcji zarówno dla niskich jak i wysokich prężności pary składnika adsorbowanego:

$$q^* = \frac{mp}{\left(b_0 \exp\left(-\frac{n\Delta H}{RT}\right) + p^n\right)^{1/n}} \quad (1)$$

Zaletą tego równania jest możliwość interpolacji izotermy w temperaturze pośredniej na podstawie danych dwóch izoterm w temperaturze niższej i wyższej oraz, w ograniczonym zakresie, także ekstrapolacji izotermy na temperatury przekraczające zakres pomiarowy [6]. Interpolacja izotermy adsorpcji pozwala na znaczne zmniejszenie ilości pomiarów. Dodatkowe izotermy równowagi niezbędne w modelowaniu kolumnowego, cyklicznego procesu TSA mogą być przewidywane z dostateczną dokładnością.

Dopasowanie stałych tego równania izotermy adsorpcji do danych eksperymentalnych przeprowadzono metodą estymacji nieliniowej przy zastosowaniu algorytmu *quasi-Newtona* w programie *Statistica*.

W tab. 1 przedstawiono wartości dopasowanych stałych równania wielotemperaturowej izotermy adsorpcji *Totha* dla adsorpcji toluenu na adsorbencie zeolitytowym HiSiv 1000 oraz dla adsorpcji 2-propanolu na adsorbencie zeolitytowym HiSiv 3000. Dodatkowo, w tab. 1 zamieszczono miarę jakości dopasowania równań predykcyjnych w postaci średniego błędu względnego aproksymacji δ obliczanego jako:

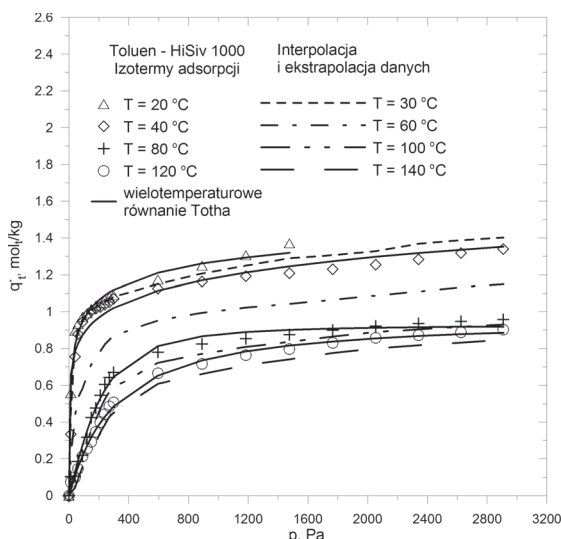
$$\delta = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{obl}}}{q_i^{\text{exp}}} \right| \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie: N – liczba pomiarów, odpowiednio q_i^{exp} – wartość eksperymentalna oraz q_i^{obl} – wartość obliczona stężenia równowagowego składnika w fazie stałej na powierzchni adsorbentu.

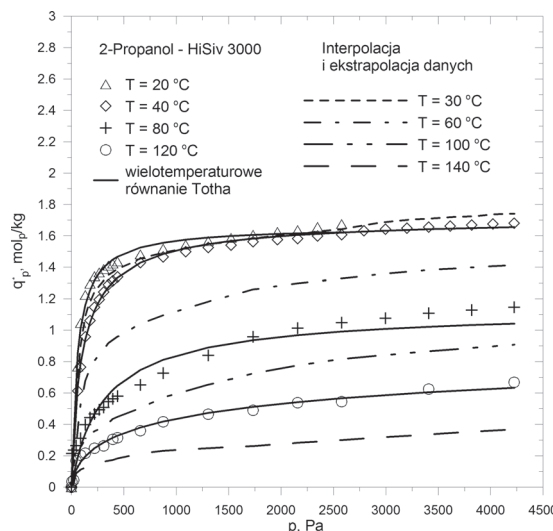
Tab. 1. Zestawienie wartości stałych wielotemperaturowego równania izotermy adsorpcji *Totha* dla toluenu i 2-propanolu na badanych adsorbentach zeolitytowych

Równanie <i>Totha</i>	Toluen – HiSiv 1000	2-propanol – HiSiv 3000
m , [mol/kg]	25,36693	1,72747
b_0 , [Pa ⁿ]	0,192286	93176,25
ΔH , [J/mol]	18681	24070
n , [-]	0,033621	0,838982
δ , %	3÷25	2÷28

Na rys. 3 i 4 przedstawiono, odpowiednio, wyniki dopasowania modelu wielotemperaturowej równowagi adsorpcji *Totha* dla układów: toluen – powietrze – zeolit HiSiv 1000 oraz 2-propanol – powietrze – zeolit HiSiv 3000.



Rys. 3. Dopasowanie modelu równowagi adsorpcji toluenu na zeolicie HiSiv 1000 za pomocą wielotemperaturowego równania *Totha*



Rys. 4. Dopasowanie modelu równowagi adsorpcji 2-propanolu na zeolicie HiSiv 3000 za pomocą wielotemperaturowego równania *Totha*

Na rysunkach tych przedstawiono zarówno punkty doświadczalne jak i krzywe dopasowujące według modelu wielotemperaturowej izotermy *Totha* uzyskane metodą analizy regresji nieliniowej. Ponadto, przedstawiono także wyniki przeprowadzonej interpolacji oraz ekstrapolacji izoterm adsorpcji badanych składników dla temperatur: 30, 60, 100 oraz 140°C.

Podsumowanie i wnioski

Pomiary równowagi adsorpcji czystych składników VOCs pozwoliły na wyznaczenie wartości stałych wielotemperaturowego modelu równowagi adsorpcji *Totha* (układy: 2-propanol – powietrze – zeolit HiSiv 1000; toluen – powietrze – zeolit HiSiv 1000; 2-propanol – powietrze – zeolit HiSiv 3000 oraz toluen – powietrze – zeolit HiSiv 3000).

Oszacowane, średnie błędy względne aproksymacji izoterm adsorpcji przyjmują stosunkowo niewielkie wartości (około $\delta = 2 \div 28\%$).

Wielotemperaturowa izoterma adsorpcji *Totha* umożliwia zarówno interpolację jak i w ograniczonym zakresie ekstrapolację izoterm równowagi.

Wybrane do badań adsorbenty zeolitytowe HiSiv 1000 oraz HiSiv 3000 wykazują stosunkowo wysokie pojemności adsorpcyjne względem 2-propanolu i toluenu. Wobec powyższego nadają się do efektywnego usuwania i odzyskiwania VOCs z zanieczyszczonych strumieni powietrza.

Oznaczenia

- b_0 – stała równania wielotemperaturowej izotermy *Totha*, [Paⁿ]
- ΔH – izosteryczne ciepło adsorpcji, [J/mol]
- m – stała równania wielotemperaturowej izotermy *Totha*, [mol/kg]
- n – stała równania wielotemperaturowej izotermy *Totha*, [-]
- p – ciśnienie cząstkowe składnika, [Pa]
- p_s – prężność pary nasyconej składnika, [Pa]
- q^* – stężenie równowagowe składnika w fazie stałej adsorbentu, [mol/kg]
- R – uniwersalna stała gazowa, [J/(mol·K)]
- T – temperatura, [°C]
- δ – średni błąd względny aproksymacji, [%]

LITERATURA

- [1] A. Takahashi, R. Yang: *AIChE Journal* **48**, 7 (2002).
- [2] P. Monneyron, M. Manero: *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2410 (2003).
- [3] J. Nastaj, A. Wilczyńska: *Przemysł Chemiczny* **87**, 3, 300 (2008).
- [4] B. Wilczyńska: *Adsorpcja lotnych związków organicznych z fazy gazowej na wybranych typach zeolitów*, Rozprawa doktorska, ZUT, Szczecin 2009.
- [5] S. Brunner, L. Deming, W. Deming, E. Teller: *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723 (1940).
- [6] D. Valenzuela, A. Myers: *Adsorption equilibrium data handbook*. Prentice Hall, New Jersey 1989.