



KATEDRA
INŻYNIERII CHEMICZNEJ I PROCESOWEJ

INSTRUKCJA DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH

Kod ćwiczenia: GC-AD

Operacje i techniki
adsorpcji - desorpcji / absorpcji - desorpcji
w układach gaz – ciało stałe / gaz – ciecz

GC-AD-A

- *Adsorpcja – desorpcja w układach gaz – ciało stałe / gaz – ciecz na powierzchni porów ciała stałego*
 - *Adsorpcyjne oczyszczanie gazów z lotnych składników*
-

Przedmiot: **Techniki Rozdzielania**

Kierunek studiów: **Technologia Chemiczna, semestr I, studiów II-go stopnia**

Opracował:

dr inż. Grzegorz Boczkaj

Zatwierdził:

prof. dr hab. inż. Marian Kamiński

Gdańsk, 2014

Spis treści

Wstęp.....	3
1. Wprowadzenie.....	3
2. Izotermy sorpcji.....	6
3. Adsorbenty	9
3.1 Węgiel aktywny.....	9
3.1.1 Przygotowanie węgla aktywnego.....	9
3.1.2 Charakterystyka.....	10
3.1.3 Rodzaje węgla aktywnego i zastosowanie	11
3.2 Żel krzemionkowy.....	13
3.3 Aktywowany Tlenek Glinu (Activated Alumina).....	14
3.4 Zeolity	14
3.4.1 Modyfikacja zeolitów, a efekt sita molekularnego	17
3.5 Inne adsorbenty	18
3.5.1. Materiały gliniaste.....	18
3.5.2. Tlenki metali	18
3.6. Podsumowanie - praktyczne zastosowania	19
4. Przebiecie złoża adsorbentu	20
4.1. Regeneracja adsorbentów.....	21
5. Procesy z ruchomym złożem.....	25
6. Adsorpcja przy zmiennym ciśnieniu (Pressure Swing Adsorption - PSA).....	29
6.1. Zastosowanie mechanizmu π -kompleksowania w PSA.....	30
7. Wymagania do sprawdzianu	31
8. Wykonanie ćwiczenia	32
9. Sprawozdanie	33
10. Literatura	34

Wstęp

Celem ćwiczenia jest poznanie podstaw adsorpcyjnego oczyszczania gazów. Studenci zapoznają się ze sposobem wyznaczania krzywej przebiecia złoża adsorbentu, metodami jego regeneracji oraz wyznaczania objętości przebiecia złoża.

Studenci przystępujący do odrabiania ćwiczenia zobowiązani są do opanowania zakresu materiału przedstawionego w instrukcji oraz znać metody postępowania opisane w części wykonanie ćwiczenia/opracowanie wyników.

W części teoretycznej opisano zagadnienia związane z tematyką ćwiczenia, zakładając że przystępujący do ćwiczeń mają solidne podstawy teoretyczne, a także praktyczne, wynikające z programu studiów I-go stopnia na kierunku Technologia Chemiczna realizowanym na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (podstawy chemii fizycznej, inżynierii chemicznej etc.). W przypadku występowania niejasności zalecane jest zapoznanie się z podstawową literaturą przedmiotu dotyczącego omawianych zagadnień.

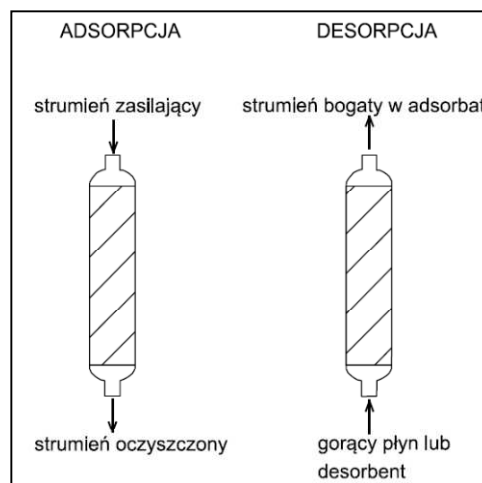
1. Wprowadzenie

Powstające w procesach technologicznych gazy odlotowe mogą zawierać bardzo wiele substancji chemicznych których emisja jest do atmosfery jest zabroniona lub ich poziom stężeń limitowany. W celu spełnienia wymagań prawnych regulujących tą problematykę, oraz ograniczenia ewentualnych opłat/ kar uzależnionych od wielkości emisji, gazy odlotowe należy poddać procesowi oczyszczania. Istnieje wiele metod oczyszczania gazów:

- Adsorpcyjne
- Absorpcyjne (poprzez wychwytywanie substancji ze strumienia gazów poprzez reakcję chemiczną z absorbentem, lub fizycznie poprzez rozpuszczanie substancji w absorbencie, w całej jego objętości)
- Termiczne (spalanie)
- Biologiczne (poprzez przetworzenie substancji zawartych w strumieniu gazu przez mikroorganizmy)
- Katalityczne (przemiany lub spalanie z użyciem katalizatora)
- Łączone

W metodach adsorpcyjnych wykorzystuje się najczęściej kolumny ze złożem adsorbentu. Adsorbent dobiera się w taki sposób, aby uzyskać jak najwyższą wydajność usuwania zanieczyszczeń z gazu, w możliwie jak najbardziej selektywny sposób (tj. bez zatrzymywania składników strumienia gazu, których usunięcie nie jest konieczne lub jest niekorzystne – np. tlen, dwutlenek węgla, para wodna).

Podstawą procesu jest wykorzystanie porowatego ciała stałego. Wykorzystanie ciał porowatych spowodowane jest ich wysoką powierzchnią aktywną lub dużą objętością mikroporów, co powoduje ich dużą pojemność adsorpcyjną. Doprowadzony strumień zawierający zanieczyszczenia lub składniki które chcemy odzyskać (składniki zatrzymywane na złożu noszą nazwę adsorbentu) przepuszczany jest przez złożo adsorbentu, który charakteryzuje się na



Rysunek 1.
Schemat cyklu adsorpcja-desorpcja

tyle wysokim powinowactwem do adsorbentu, że pozwala na jego skuteczne wychwycenie ze strumienia. Oczyszczony strumień opuszcza kolumnę. Zaadsorbowane składniki są w zależności od procesu okresowo usuwane wraz ze zużytym złożem, lub desorbowane ze złoża różnymi metodami – ta czynność pozwala na odzysk zaadsorbowanych składników i przywrócenie złoża do pierwotnej zdolności (pojemności) adsorpcyjnej.

Porowaty materiał posiada jednak bardzo małe pory, do których adsorbowane cząsteczki muszą dotrzeć - to zjawisko określa się mianem oporu dyfuzyjnego wobec przepływu cząsteczek.

Adsorpcyjne rozdzielanie mieszanin opiera się na trzech współistniejących ze sobą mechanizmach:

- sterycznym - porowate ciało stałe, posiada pory o określonych wymiarach, które pozwalają na wnikanie mniejszych molekuł do ich wnętrza, wykluczając jednocześnie wejście większych molekuł,
- równowagowym (determinuje pojemność adsorpcji)- adsorbent posiada różną zdolność do gromadzenia różnych molekuł, co powoduje że związki silniej adsorbowane są lepiej usuwane przez adsorbent,

- kinetycznym (determinuje szybkość, a zatem wydajność adsorpcji)- opiera się na różnym stopniu dyfuzji molekuł do wnętrza porów, stąd dobierając odpowiedni czas ekspozycji (prędkość przepływu strumienia poddawanego rozdzielaniu/oczyszczaniu) adsorbentu, można doprowadzić do selektywnego usuwania ze strumienia molekuł charakteryzujących się szybszym wnikaniem do wnętrza porów.

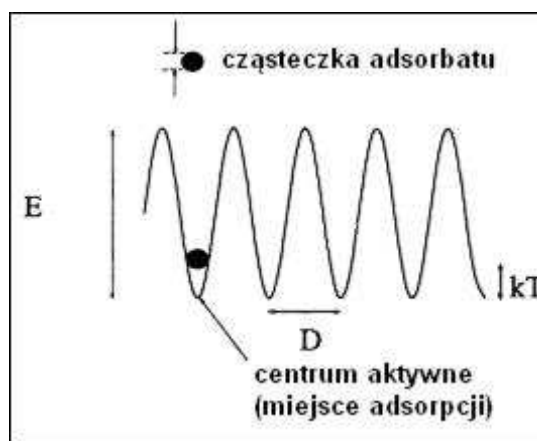
Dobór odpowiedniego adsorbentu, ma kluczowe znaczenie dla efektu (co zostanie rozdzielone/usunięte) i wydajności (ile i w jakim czasie) procesu, które zależą jak adsorbent spełnia wymagania w zakresie warunków równowagowych i kinetycznych. Adsorbent o dużej pojemności, ale charakteryzujący się powolną kinetyką adsorpcji, nie jest właściwy, z powodu zbyt wolnego procesu, a zatem długiego czasu zatrzymania gazu w kolumnie i niskiej wydajności. Adsorbent o szybkiej kinetyce, ale małej pojemności sorpcyjnej wymaga dla zapewnienia określonej wydajności, dużej masy adsorbentu, co również nie jest korzystne. Stąd można wymienić dwa podstawowe wymagania stawiane materiałom, które chce się wykorzystywać jako adsorbenty:

- musi posiadać odpowiednio wysoką powierzchnię lub objętość mikroporów
- musi się charakteryzować relatywnie dużą siecią porów zapewniającą transport cząsteczek do ich wnętrza

Aby spełnić pierwszy warunek porowate ciało stałe musi posiadać małe wielkości porów oraz wysoka porowatość. Co skłania do konkluzji, że dobry adsorbent powinien posiadać kombinację porów w dwóch zakresach wielkości: mikroporów i makroporów. Poniżej przedstawiono klasyfikację porów (IUPAC):

- mikropory $d < 2 \text{ nm}$
- mezopory $2 < d < 50 \text{ nm}$
- makropory $d > 50 \text{ nm}$

Jedną z podstawowych a zarazem najprostszych teorii adsorpcji jest teoria Langmuir'a. Ta teoria pozwala zrozumieć monowarstwową adsorpcję na idealnej powierzchni. Za idealną powierzchnię przyjmuje się taką, na której zmienność energii na



Rysunek 2. Zjawisko adsorpcji cząsteczki adsorbentu na centrum aktywnym adsorbentu

powierzchni jest okresowa, a wielkość tych zmian jest większa niż energia cieplna cząstek (kT), stąd korytarze zmian energetycznych pełnią rolę miejsc adsorpcji. Odległości pomiędzy dwoma korytarzami są dużo większe niż średnica cząstek adsorbentu, proces adsorpcji jest nazywany zlokalizowanym, a każda cząsteczka adsorbentu zajmuje jedno miejsce (centrum) aktywne. Również głębokość korytarzy na idealnej powierzchni jest stała, dlatego ciepło adsorpcji uwalniane podczas procesu na każdym centrum aktywnym jest takie same niezależnie od tego co zostało zaadsorbowane.

2. Izotermy sorpcji

Opracowano wiele typu izoterm dopasowanych do efektu końcowego procesu adsorpcji. Jednym z najprostszych jest izoterma Langmuir'a. Teoria Langmuir'a zakłada, że w większości przypadków powstaje monowarstwę adsorbentu zdolna do pokrycia stałej powierzchni. Jeżeli q jest stopniem pokrycia adsorbentu i p' jest ciśnieniem cząstkowym, to izotermę Langmuir'a można opisać równaniem (1), gdzie K_A równowagową stałą adsorpcji, a q_{\max} jest pojemnością odpowiadającą pokryciu monowarstwę adsorbentu. Kształt izotermy przedstawiono na rysunku A. Izoterma Langmuir'a dobrze opisuje adsorpcję z gazu obojętnego zawierającego jeden związek o niezbyt wysokim stężeniu.

$$q = \frac{q_{\max} K_A p'}{1 + K_A p'} \quad (1)$$

W przypadku niskiego ciśnienia cząstkowego, powyższa zależność przyjmuje postać:

$$q = K_A * q_{\max} * p'. \quad (1')$$

Ta liniowa postać niezwykle ułatwia obliczenia. W przypadku występowania w strumieniu gazu kilku związków zdolnych do adsorpcji, powyższe równanie (1) przyjmuje postać (2):

$$\frac{q_i}{q_{\max}} = \frac{K_i p'_i}{1 + \sum_{j=1}^n (K_j p'_j)} \quad (2)$$

Należy nadmienić, że w tym modelu jedynymi zakładanymi interakcjami związków obecnych w gazie jest współzawodniczenie o miejsca aktywne adsorbentu. Jednocześnie stosując zależność (2) zakłada się że q_{\max} dla wszystkich związków są sobie równe. Z równani (2) wynika również, że adsorpcja konkretnego związku maleje w obecności innych związków.

Izoterma Langmuir'a (rys. 3A) sprawdza się dla niektórych układów, tym niemniej ze względu na swoją prostotę nie uwzględnia wielu czynników.

Drugą bardzo popularną izoterma jest BET (od nazwisk twórców Brunauer Emmett i Teller). Izoterma opisywana jest w najprostszej postaci równaniem (3):

$$\frac{q}{q_{mono}} = \frac{K p'}{[p^0 + (K-1)p'](1 - \frac{p'}{p^0})} \quad (3)$$

gdzie, q_{mono} to stężenie adsorbentu, przy pokryciu monowarstwą, p^0 to prężność par nad czystym roztworem związku w temperaturze adsorpcji. Kształt krzywej zależy od stałych w równaniu. Jeżeli $K < 1$ krzywa jest przez cały czas ujemna (rys. 3B), gdy $K > 1$ izoterma jest dodatnia przy niskich stężeniach i ujemna przy wyższych (rys. 3C). Inne możliwe kształty przedstawiono na (rys. D i E). Jeśli $K \gg 1$ i $p' \ll p^0$ równanie przyjmuje postać izotermy Langmuir'a i w zakresie bardzo niskich stężeń ma charakter liniowy.

W czasie powstawania warstwy adsorbentu, może zachodzić kondensacja kapilarna, co skutkuje pojawieniem punktu załamania na krzywej (rys. 3 C i D).

Dla układów dwuskładnikowych, w których oba składniki ulegają adsorpcji, Lewis opracował zależność korelacyjną dla mieszanin w oparciu o adsorpcję czystych składników, równanie (4):

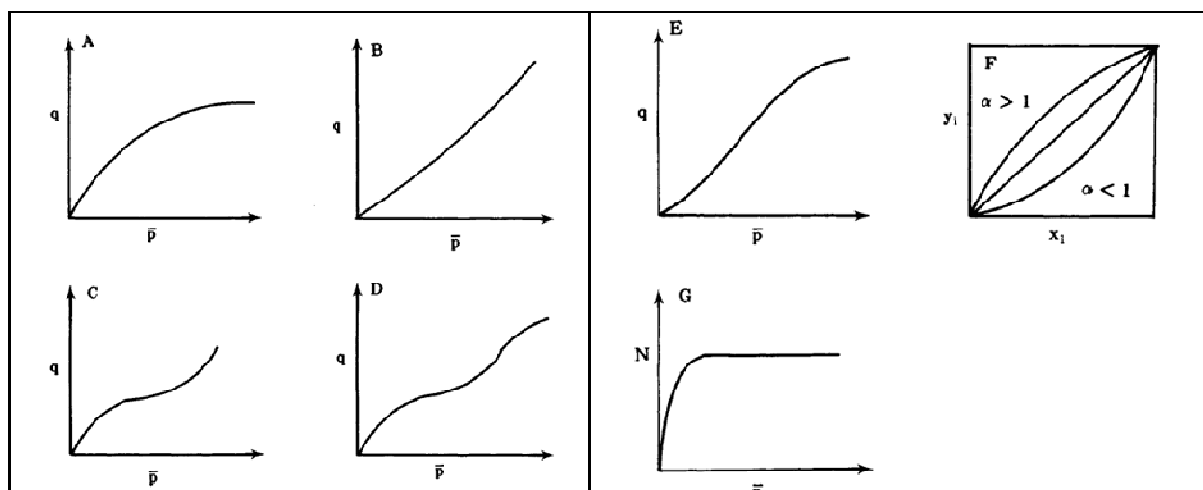
$$\frac{q_1}{q_1^0} + \frac{q_2}{q_2^0} = 1 \quad (4)$$

gdzie q_i^0 to ilość zaadsorbowana z czystego gazu i q_i to ilość zaadsorbowana z mieszaniny.

Na tej podstawie można zapisać zgodnie z równaniem (5) że poniższy stosunek ma wartość stałą:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1/q_1}{y_2/q_2} = \frac{p'_1/q_1}{p'_2/q_2} \quad (5)$$

gdzie y_i i x_i są frakcjami molowymi odpowiednio w fazie gazowej i fazie stałej, a α_{12} to współczynnik rozdzielania. Kształt tych izoterm przedstawiono na rys. 3F.



Rysunek 3. A-G, Izotermy: (A) Langmuir; (B) BET, $K > 1$; (C) BET, $K < 1$; (D) BET; (E) BET; (F) korelacja Lewis'a, dla różnego α ; (G) sito molekularne

Sita molekularne (zeolity) zachowują się inaczej niż typowe adsorbenty. Adsorbowany materiał wypełnia całą przestrzeń porów. Podstawowa formuła opisująca to zjawisko wywodzi się z teorii Langmuir'a, w której zastąpiono pojemność monowarstwy wielkością maksymalnego osiągalnego załadunku (ładunku). Dla czystego składnika stosunek załadunku można opisać równaniem (6):

$$\frac{N}{N_0} = \frac{(kp')^{1/m}}{1 + (kp')^{1/m}} \quad (6)$$

,gdzie N jest załadunkiem (ładunkiem) adsorbentu, a N_0 maksymalnym osiągalnym załadunkiem. Wpływ temperatury na adsorpcję można oszacować na podstawie zależności Arrcheniusa na k i po podstawieniu uzyskać (7):

$$\ln p' = A_1 + A_2/T + n \cdot \ln N/(N_0 - N) \quad (7)$$

Kształt typowej izotermy adsorpcji na sicie molekularnym pokazano na Rys. 3G. Równanie (7) można również uszczegółwić dla układu wieloskładnikowo analogicznie do zapisu przedstawionego dla izotermy Langmuir'a (równanie (2)).

3. Adsorbenty

3.1 Węgiel aktywny

Początki wykorzystywania węgla aktywnego sięgają roku 1600 p.n.e kiedy to zwęglonego drewna używano do celów medycznych. W XIII wieku p.n.e. odkryto świątynię, w której stosowano filtr węglowy do oczyszczania wód podziemnych. Zwęglonego drewna i kości używano do odbarwiania cukru. W dwudziestym stuleciu wybuch wojen zapoczątkował badania nad rozwojem masek przeciwgazowych z użyciem adsorbentów.

3.1.1 Przygotowanie węgla aktywnego

Dostępne komercyjnie węgle aktywne są wykonane z materiałów o wysokiej zawartości węgla tj. węgiel(antracyt i brunatny), ligniny, drewna, łupek orzechów, ropy oraz syntetycznych polimerów. W pierwszym etapie materiały są poddawane pirolizie i zwęglane powyżej temperatury 1000°C, w trakcie procesu zwęglania lotne frakcje oraz niskocząsteczkowe produkty pirolizy, są uwalniane z materiału, a pozostały materiał węglowy jest kierowany do procesu aktywacji, polegającego na traktowaniu materiału gazami utleniającymi, tj. parą w temperaturze powyżej 800°C lub dwutlenkiem węgla. Wydajność uzyskiwanego węgla aktywnego wynosi poniżej 50%, niekiedy uzyskuje się tylko 10% wydajność.

Karbonizację i aktywację można również prowadzić z zastosowaniem odczynników nieorganicznych tj. chlorek cynku czy kwas fosforowy, które znane są ze swoich katalitycznych właściwości w pirolitycznej kondensacji węglowodanów. Przy takim rozwiązaniu proces prowadzi się w niższej temperaturze, uzyskując wyższą wydajność karbonizacji. W procesie karbonizacji z wykorzystaniem odczynników nieorganicznych powstają prekursorzy mikroporów. W przypadku gdy karbonizacja zachodzi wokół kryształu soli nieorganicznej, sól jest następnie wmywana kwasem, co prowadzi do powstawania mikroporów, które mają większe średnice, niż w przypadku aktywacji z użyciem aktywacji gazem. Tak wytworzony węgiel aktywny pozwala na adsorpcję większych molekuł.

3.1.2 Charakterystyka

Najważniejszym zagadnieniem związanym z charakterystyką adsorbentu są mikropory. Ilościowo ujmując, proces adsorpcji zachodzi głównie w mikroporach, które są dwuwymiarowymi przestrzeniami pomiędzy dwoma grafitopodobnymi ścianami kryształu ułożonymi z atomów węgla. Odległość pomiędzy dwoma ścianami grafitu wynosi 3,76 Å (0,376 nm), natomiast w przypadku węgla aktywnego, którego struktura jest raczej nieuporządkowana (struktura turbostatyczna), otwór musi mieć większe wymiary, tak by molekuly mogły się w nich adsorbować. Odległość pomiędzy dwoma sąsiadującymi atomami węgla w warstwie wynosi 0,142 nm.

Powierzchniowe grupy tlenowe:

Większość węgla aktywnych zawiera pewne ilości kompleksów tlenowych, które pochodzą z materiałów innego pochodzenia, lub z adsorpcji powietrza (tlenu), podczas aktywacji lub przechowywania. Powierzchnie tlenkowe nadają polarny charakter węglom aktywnym - hydrofilowość, kwasowość i negatywny potencjał ξ . Kompleksy tlenowe mogą występować na powierzchni w czterech różnych formach:

- silnych grupach karboksylowych
- słabych grupach karboksylowych istniejących jako grupy laktonowe połączone z sąsiednimi atomami węgla
- grupy fenolowe
- grupy karbonylowe które tworzą grupy laktonowe z grupami karboksylowymi drugiego typu.

Odróżnienie poszczególnych grup jest możliwe poprzez wielozasadowe miareczkowanie (miareczkowanie roztworami o różnej zasadowości). Można wyróżnić również inne ugrupowania tlenowe np. eterowe.

Charakter zasadowy węgla aktywnego można uwydatnić poprzez aktywację prowadzoną w wysokiej temperaturze. Powierzchniowe grupy tlenowe można usuwać poprzez poddanie węgla aktywnego wysokiej temperaturze w inertnym środowisku lub próżni.

Popioły:

Węgiel aktywny zawiera również pewne ilości popiołu, na ogół w zakresie 1-12%. Popioły zawierają krzem, glin, żelazo, alkalia, i metale alkaliczne ziem rzadkich. Niektóre z nich podwyższają hydrofilowość węgla aktywnego, która jest korzystna gdy węgiel aktywny używa się do oczyszczania wody. Obserwowany jest również efekt katalityczny metali alkalicznych, oraz innych metali tj. żelazo, które podczas aktywacji i regeneracji mogą wywoływać zmiany rozkładu wielkości porów. Popioły rozpuszczalne w kwasach usuwa się poprzez ich wymywanie słabymi kwasami.

3.1.3 Rodzaje węgla aktywnego i zastosowanie

Węgiel aktywny komercyjnie jest dostępny w dwóch formach – pyłu (proszku) oraz granulatu (lub tabletek).

Węgiel aktywny w postaci pyłu - PAC (ang. *Powdered Activated Carbon*)

PAC produkowany jest na ogół z drewna w formie spłowanego pyłu. Przeciętny rozmiar cząstek mieści się w przedziale 15 do 25 um, standardowe odchylenie geometryczne mieści się pomiędzy 0,150 do 0,266. Takie rozdrobnienie zapewnia, że wewnątrzcząstkowa dyfuzja nie jest zjawiskiem limitującym proces adsorpcji.

Na ogół PAC używany jest do odbarwiania w procesach spożywczych (rafinacja cukru), produkcji olejów, glutaminianu sodu oraz win.

Węgiel aktywny w postaci granulatu - GAC (ang. *Granular (Granulated) Activated Carbon*)

Ma formę rozłupanych granulek (węgla lub muszli), lub formę tabletek wytworzonych poprzez zlepianie pudru węglowego. GAC produkowany jest ze smoły naftowej, w formie złoża sferycznego. W zależności od zastosowań wielkość granulatu waha się od 4 - 6 mm (tabletki stosowane są głównie do adsorpcyjnego oczyszczania gazów) lub zmiażdżonych i przesianych granulek od 4/8 mesh do 10/20 mesh.

Wpływ na dobór odpowiedniego GAC mają parametry tj.:

- wymóg łatwego operowania złożem
- niski spadek ciśnienia
- niska elutriacja (proces rozdzielania cząstek lżejszych od cięższych pod wpływem przepływu płynu przez złożo)
- abrazja (ścieranie) podczas wymywania wstecznego

Główne zastosowania to odzysk rozpuszczalników, oczyszczanie powietrza i gazów, pozbawianie ładunku zanieczyszczeń i odsiarczanie gazów odlotowych. Do adsorpcji z fazy ciekłej stosuje się GAC 12/42 mesh, oraz mniejsze wielkości cząstek. Główne zastosowania w fazie ciekłej to odbarwianie przy rafinacji cukru, usuwanie odorów i śladowych zanieczyszczeń z wody pitnej, zaawansowane oczyszczenie ścieków. GAC jest regenerowany głównie na drodze termicznej.

Węglowe sita molekularne - CMS i MSC (ang. Carbon Molecular Sieve, Molecular Sieving Carbon)

Dobór odpowiedniego materiału wyjściowego do produkcji węgla aktywnego oraz temperatury procesu pozwala na uzyskanie odpowiedniej wielkości porów i wykorzystanie tzw. efektu sitowego. Główne zastosowanie to rozdzielanie składników mieszaniny na podstawie ich wielkości cząstek (stopnia dyfuzji do mikroporów), m.in. do rozdzielania tlenu i azotu z powietrza oraz usuwanie małych cząsteczek w przemyśle winiarskim.

Aktywne włókna węglowe - ACF - (ang. Activated Carbon Fiber)

Niniejszą grupę adsorbentów stanowią syntetyczne włókna tj. żywice fenolowe, poliakrylowe i sztuczny jedwab, poddawane karbonizacji w wysokiej temperaturze w inertej atmosferze. Powstałe ACF są następnie poddawane ostrożnej aktywacji. Przeważnie włókna węglowe przygotowywane są poprzez przedzenie z roztopionej mezofazy węglowej pochodzącej ze smoły węglowej i poddawane aktywacji, w wyniku czego uzyskuje się ACF stosunkowo niskimi kosztami. Większość ACF posiada włókna o średnicy 7 do 15 μm , które są mniejsze nawet od węgla aktywnego w postaci pudru. ACF są dostarczane w formie włóknistych mat, tkanin o różnych wymiarach. Dostępne są również kompozyty ACF i celulozy. ACF znajdują zastosowanie przy oczyszczaniu powietrza m.in. odzyskiwania rozpuszczalników. Wiele rozwiązań opracowano dla zastosowań przy oczyszczaniu wody m.in. ze związków chlorowcoorganicznych i związków odorotwórczych, zeutrofizowanych wód pochodzących z jezior.

Typowe parametry ACF [1]: Gęstość rzeczywista 2,2 g/cm^3 , Gęstość cząstki 0,73 g/cm^3 , Porowatość całkowita 0,71, makroporów 0,31, mikroporów 0,40, Objętość makroporów 0,47 cm^3/g , mikroporów 0,44 cm^3/g , Powierzchnia aktywna 500÷2500 m^2/g (typowa wartość oscyluje ok. 1200 m^2/g), Średni promień makroporów 800 nm, Średnia szerokość połówkowa mikroporów 1-2 nm. Makropory w węglu aktywnym posiadają zakres wielkości nieco powyżej 100 nm i pełnią głównie rolę transportową do mniejszych porów (pojemność

adsorpcyjna jest pomijalna). Wielkość mezoporów mieści się w przedziale od 2 nm do 100 nm, ich pojemność jest pomijalna przy niskich wartościach ciśnień, natomiast uwzględniana w przypadku zjawiska kondensacji kapilarnej ($P/P_0 > 0,3$). Mikropory mają rozmiar poniżej 2 nm i one pełnią główną funkcję adsorpcyjną.

3.2 Żel krzemionkowy

Czysta krzemionka SiO_2 , jest chemicznie nieaktywnym, niepolarnym materiałem, podobnym do kwarcu. Natomiast gdy posiada grupę hydroksylową, powierzchnia staje się silnie polarna i hydrofilowa. Żel krzemionkowy jest adsorbentem przygotowywanym poprzez koagulację roztworu koloidalnego kwasu krzemowego (3 do 5 nm) przeprowadzanej poprzez kontrolowane odwodnienie. Roztwór krzemianu sodu jest neutralizowany kwasem siarkowym, a powstała mieszanina jest koagulowana do formy hydrożelu. Żel jest przepłukiwany w celu usunięcia siarczanu sodu, powstającego podczas reakcji zobojętniania. Kolejnymi etapami jest suszenie, mielenia i sianie. Sferyczne cząstki żelu krzemionkowego są wykonywane poprzez rozpylanie i suszenie hydrożelu w gorącym powietrzu. Występują dwa typy żelu



Rysunek 4. Żel Krzemionkowy

krzemionkowego o różnym rozkładzie wielkości porów. Typ A i B charakteryzujące się różnym kształtem krzywej izotermy adsorpcji pary wodnej. Różnica ta wynika z tego że typ A posiada pory 2,0 - 3,0 nm, a typ B około 7,0 nm. Powierzchnia wewnętrzna wynosi $650 \text{ m}^2/\text{g}$ (typ A) i $450 \text{ m}^2/\text{g}$ (typ B). Żel krzemionkowy zawiera około 0,04 do 0,06 $\text{gH}_2\text{O}/\text{g}$ związanej wody po wygrzewaniu w temperaturze 350°C i jeśli doprowadzi się do utraty tych cząsteczek wody, traci swój hydrofilowy charakter i pojemność adsorpcyjną na wodę.

Głównym zastosowaniem jest osuszanie gazów (powietrza, węglowodorów). Typ A znajduje zastosowanie do rutynowego suszenia gazów, typ B jest bardziej odpowiedni do zastosowania przy względnej wilgotności powyżej 50%. Gęstość cząstek $0,7 - 1,0 \text{ g}/\text{cm}^3$, porowatość całkowita $0,5 - 0,65$, objętość porów $0,45 - 1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$, powierzchnia aktywna $250 - 900 \text{ m}^2/\text{g}$, zakres średnicy porów 1 - 12 nm. [1]. Wraz ze wzrostem powierzchni aktywnej, maleje średnica porów, przy powierzchni rzędu $832 \text{ m}^2/\text{g}$ wynosi 11 Å.

Zastosowanie: usuwanie pary wodnej z powietrza, osuszanie gazów, adsorpcja siarkowodoru, par olejów, alkoholi.

3.3 Aktywowany Tlenek Glinu (Activated Alumina)

Tlenek glinu występuje w wielu formach krystalicznych. Najczęściej jako adsorbent wykorzystywany jest tlenek glinu γ (gamma). Zakres powierzchni aktywnej mieści się w przedziale 150 do 500 m²/g, średnica porów 15-60Å, w zależności od sposobu przygotowania. Porowatość od 0,4 do 0,76, co odpowiada gęstości 1,8 do 0,8 g/cm³. Porowaty tlenek glinu wytwarza się poprzez odwodnienie hydratów tlenku glinu, najczęściej trójhydratu Al₂O₃*3H₂O, w kontrolowanych warunkach temperatury, do około 6% zawartości wilgoci.

Zastosowanie: jako środek suszący, oraz do usuwania polarnych substancji gazowych ze strumieni węglowodorów, usuwania fluorków z wody pitnej oraz jako nośnik do osadzania katalizatorów (a w wielu procesach, np. procesie Clausa, jako Katalizator). Powierzchnia tlenku glinu jest bardziej polarna od powierzchnia żel krzemionkowego. W związku ze swoją amfoteryczną naturą tlenek glinu posiada zarówno kwasowe jak również zasadowe charakterystyki. Ponieważ posiada w podwyższonych temperaturach większą pojemność na wodę niż żel krzemionkowy, jest często używany do suszenia gazów w wyższych temperaturach. Obecnie w większości komercyjnych rozwiązań został zastąpiony przez zeolity. Gazy do których stosowany jest tlenek glinu to argon, hel, wodór, niskocząsteczkowe alkany (C₁-C₃), chlor, chlorowodór, dwutlenek siarki, amoniak i fluoroalkany. Inne zastosowania to wykorzystanie w chromatografii oraz suszeniu cieczy tj. ropa, węglowodory aromatyczne, frakcje benzynowe, chlorowane węglowodory.

3.4 Zeolity

Krystaliczna struktura jest skomponowana z czterościennych jednostek, w centrum których znajduje się atom krzemu z otaczającymi czterema atomami tlenu. Na tej podstawie powstają jednostki drugorzędowe. Regularna struktura krystaliczna dostarcza unikalnych charakterystyk adsorpcyjnych. Istnieje możliwość wymiany atomów krzemu na atomy glinu co skutkuje deficytem ładunków dodatnich, wymagającym dodatku dodatkowego kationu w celu zachowania obojętności elektrycznej w liczbie odpowiadającej liczbie atomów glinu. Kationy są łatwo wymienialne i wielkość oraz właściwości tych jonów wpływają na charakterystykę adsorpcyjną zeolitów, poprzez wpływanie na wielkość okien pomiędzy

komórkami organizacyjnymi zeolitu, a tym samym limitując wielkość cząsteczek które mogą wchodzić do wnętrza zeolitu. Zeolity można podzielić na naturalne i syntetyczne. Naturalne stosuje się jako osuszacze, dezodoranty, do rozdzielania powietrza, wymiany jonowej (w oczyszczaniu wody) zwłaszcza jonu amonowego i jonów metali ciężkich oraz ulepszenia gleb. Zeolity syntetyczne produkuje się poprzez reakcje hydrotermalne w autoklawach. Do głównych typów należą typ A i typ X. Stosowane oznaczenia liczbowe wynikają z wielkości okien zeolitów. Zeolit 4A, posiadający atomy sodu, ma efektywną wielkość okna 4A, wymiana atomów sodu na większy potas skutkuje zmniejszeniem wielkości okna do 3 A (typ 3A), powodując że tylko cząsteczki H₂O i NH₃ mieszczą się w oknach tego zeolitu. Zastosowanie jonów wapnia pozwala na uzyskanie zeolitu 5A. Typ X charakteryzuje się większą wielkością okien.

Parametry:

- Gęstość kryształu: 1,57 g/cm³
- Gęstość cząstki: 1,1 g/cm³
- Porowatość makroporów: 0,31
- Objętość makroporów: 0,28 cm³/g
- Objętość mikroporów: 0,3 cm³/g
- Powierzchnia zewnętrzna: 1-20 m²/g
- Średni promień makroporów: 30-1000 nm
- Średni promień mikroporów: 0,5 nm

Najbardziej ważnymi komercyjnie są chabazyt, faujasyt i mordenit. Luki lub jaskinie zawierają się w sieci okien zeolitu i są połączone poprzez regularne kanały (pory) które posiadają rozmiary odpowiadające wielkością cząsteczek i do których adsorbowane cząsteczki mogą wnikać. Ze względu na swoje możliwości do efektywnego rozdzielania na zasadzie wielkości cząsteczek, zwyczajowo są określane mianem sit cząsteczkowych. Rozdzielanie odbywa się na zasadzie różnicy w wielkości masy cząsteczek i kształtu, oraz innych parametrów m.in. polarności. Wielkość porów jest zdeterminowana poprzez liczbę atomów, które tworzą okno prowadzące do jaskini. Np. okno utworzone z pierścieni 6, 8 czy 12 atomów tlenu łącznie z taką samą liczbą atomów glinu lub krzemu. Jaskinie utworzone z 6 atomów tlenu mogą przyjąć tylko najmniejsze cząsteczki, tj. woda czy amoniak. Zeolity

zawierające 8, 10 czy 12 pierścieni atomów tlenu mają wielkość okna wynoszącą 0,24 nm, 0,57 nm, 0,74 nm.

Zastosowanie: doskonale wychwytyją jony ołowiu, cynku, miedzi, rtęci oraz promieniotwórcze izotopy strontu i cezu.

W celu aktywacji zeolity można kondycjonować w 150°C (w przypadku oczyszczania gazów pozbawionych wilgoci) lub 250°C, jeżeli gazy zawierają parę wodną.

W przypadku osuszania gazów żel krzemionkowy i tlenek glinu pozwalają na osiągnięcie temperatury punktu rosy – 40°C do –50°C, zeolity nawet do –100°C.

Tabela 1. Główne typy i zastosowania zeolitów, na podstawie [2]

Typ okna	Forma kationowa	Wzór sumaryczny typowej komórki	okno	efektywna średnica kanału [nm]	Zastosowanie
A	Na	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	pierścień 8-członowy (zablokowany)	0,38	Osuszanie gazów, usuwanie CO ₂ z gazu ziemnego
	Ca	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	pierścień 8-członowy (wolny)	0,44	Rozdzielanie liniowych parafin, rozdzielanie powietrza
	K	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	pierścień 8-członowy (zablokowany)	0,29	Osuszanie gazu pokrakingowego zawierającego etylen, podobne zastosowania w przemyśle naftowym
	Na	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	pierścień 12-członowy	0,84	Oczyszczanie wodoru technologią PSA
X	Ca	$\text{Ca}_{40}\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	pierścień 12-członowy	0,80	Usuwanie merkaptanów z gazu ziemnego
	Sr, Ba (również K-BaX)	$\text{Sr}_{21}\text{Ba}_{22}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	pierścień 12-członowy	0,80	rozdzielanie ksylenów
	Na	$\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$	pierścień 12-członowy	0,80	rozdzielanie ksylenów
Y	K	$\text{K}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}]$	pierścień 12-członowy	0,80	rozdzielanie ksylenów
Mordenit	Ag	$\text{Ag}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$	pierścień	0,70	Usuwanie I i Kr z gazów odlotowych

	H	$H_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]$	12-członowy		w elektrowniach atomowych
Silikalit	-	$(SiO_2)_{96}$	pierścień 10-członowy	0,60	Usuwanie związków organicznych z wody
ZSM-5	Na	$Na_3[(AlO_2)_3(SiO_2)_{93}]$	pierścień 10-członowy	0,60	rozdzielanie ksylenów

3.4.1 Modyfikacja zeolitów, a efekt sita molekularnego

Rozdzielenie i oczyszczanie może zostać osiągnięte poprzez wykorzystanie tzw. efektu sita molekularnego, czyli poprzez wykluczanie - część cząsteczek w strumieniu jest zbyt duża/rozgałęziona, aby wnikać do wnętrza porów przez co szybciej opuszcza złożę adsorbentu, mniejsze cząsteczki są skutecznie adsorbowane wewnątrz porów.

Do najbardziej popularnych procesów technologicznych, w których wykorzystuje się efekt sita molekularnego zeolitów zalicza się:

- odwodnienie gazów i alkoholi na zeolicie 3A (wyklucza wszystkie węglowodory, tlen, azot, wszystkie gazy permanentne z wyłączeniem amoniaku),
- rozdzielanie normalnych parafin od rozgałęzionych i cyklicznych parafin na zeolicie 5A (proces isoSiv, Union Carbide) (apertura zeolitu 5A wynosi 0,43-0,44 nm, co pozwala na wnikanie do porów tylko liniowych parafin).

Wielkość efektywnej apertury maleje ze spadkiem temperatury. Stąd dla niektórych cząsteczek efekt sita molekularnego występuje tylko w pewnym przedziale temperatur. Kinetyczna średnica N_2 jest ok. 0,02 nm większa od O_2 . W temperaturze poniżej $-100^\circ C$ azot zaczyna być wykluczany. Przykładowo argon jest wykluczany poniżej $-150^\circ C$.

Rozdzielanie i oczyszczanie można również uzyskać poprzez wykorzystanie różnicy w dyfuzyjności, tzw. rozdzielanie kinetyczne. W celu uzyskania odpowiedniej różnicy w dyfuzyjności rozdzielanych cząsteczek stosuje się częściową wymianę jonową, tzn. zastosowanie zeolitów, w których występują różne kationy. Przykładowo dyfuzyjność CH_4 , C_2H_6 i CO_2 na zeolicie 4A można zredukować poprzez częściową wymianę sodu na potas, co zmniejsza wielkość apertury. Efekt sita molekularnego dla cząsteczek mniejszych niż CO_2 jest w pełni osiągnięty przy wymianie min. 30% kationów Na^+ na K^+ [3].

Analogicznie można zwiększyć wielość porów poprzez częściową wymianę kationów sodu na wapń. W temperaturze pokojowej propan, n-heptan i izobutan są wykluczane na zeolicie 4A.

Wymiana 30-35% Na^+ na K^+ zwiększa aperturę, co pozwala na wnikanie propanu i n-heptanu, podczas gdy izobutan jest wykluczany.

3.5 Inne adsorbenty

3.5.1. Materiały gliniaste

Podobnie jak zeolity, gliny mogą być syntezowane lub pochodzić z naturalnych złóż. Inaczej jednak niż zeolity, składają się z powierzchni krzemianowych, które "wsysają" molekuly pomiędzy warstwy, w wyniku czego ich sieć krystaliczna zaczyna „puchnąć”.

Ziemia Fullera jest aktywowanym naturalnym montmoryllonitem. Wielkość porów i powierzchnia aktywna wzrasta do 150-250 m^2/g po oczyszczaniu kwasem. Są relatywnie niedrogie i mogą być używane do re-oczyszczania jadalnych i mineralnych olejów, adsorpcji związków toksycznych, usuwania barwników. Formy kationowe są zdolne do adsorpcji w zakresie cząsteczek polarnych i niepolarnych w obecności wody.

Przestrzenie pomiędzy naturalnymi warstwami mogą być powiększone, w celu wytworzenia glin filarowych międzypłaszczyznowych. Wykonywane jest to poprzez wymianę jonów i zrównoważenie ładunku wieloatomowymi jonami metali hydrokompleksujących, które są tworzone w zhydrolizowanych roztworach wieloładunkowych jonów metali (np. Al (III) czy Zr (IV)). Następnie podczas kalcynacji następuje odwodnienie kationów wieloatomowych, z wytworzeniem klastrów tlenków metali, które spełniają rolę tunelów pomiędzy warstwami gliny i wytwarzają przestrzenie o wielkościach cząsteczek. Przykłady zastosowań obejmują rozdzielanie azotu i tlenu oraz rozdzielanie izomerów substancji organicznych.

3.5.2. Tlenki metali

Głównie stosowane są tlenki magnezu, tytanu, cyrkonu i ceru.

Tlenek magnezu stosowany jest do usuwania cząsteczek polarnych (kwasy, związki siarki) z benzyny i rozpuszczalników do celów czyszczenia na sucho. Jest również efektywny do usuwania krzemionki z wody. Trójkrzemian magnezu stosowany jest w przemyśle spożywczym i medycynie. Wodorotlenek magnezu znajduje zastosowanie do usuwania fosforanów w procesie oczyszczania ścieków.

Tlenki tytanu, cyrkonu i ceru wykazują charakterystyki adsorpcyjne pozwalające na usuwanie anionów z fazy wodnej. Uwodniony tlenek tytanu pozwala na odzysk uranu z wody morskiej,

który jest obecny w postaci kompleksu karbonylowego na poziomie 3,2 ppb. Tlenek cyrkonu w formie monohydratu pozwala na adsorpcję jonów fosforanowych z wody. Tlenek ceru efektywnie adsorbuje jony fluorkowe.

3.6. Podsumowanie - praktyczne zastosowania

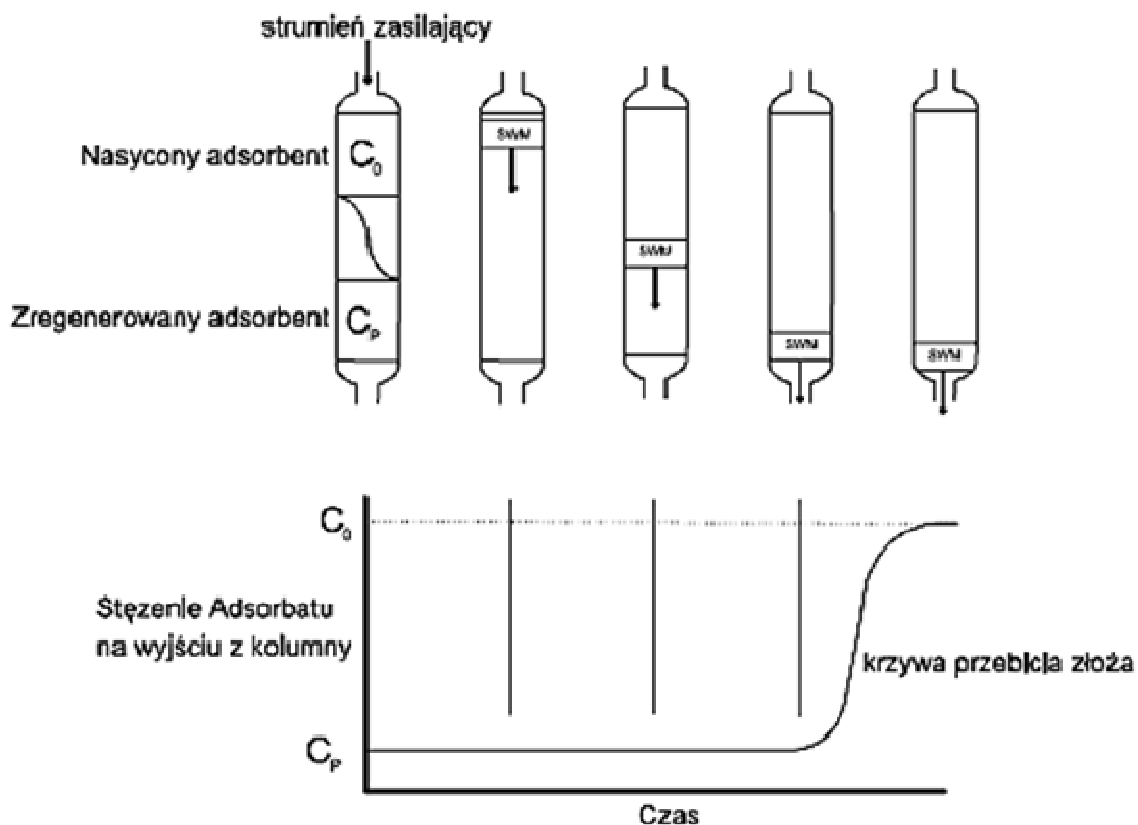
W poniższej tabeli 2 przedstawiono najważniejsze zastosowania adsorbentów.

Tabela 2. Podsumowanie zastosowań adsorbentów

<u>Adsorbat</u>	<u>Adsorbent</u>
Parafiny, izoparafiny	Zeolit 5A
Azot/tlen	Zeolit 5A
Tlen/azot	Węglowe sito molekularne
Tlenek węgla/metan	Zeolity, węgiel aktywny
Etylen/strumień upustowy	Węgiel aktywny
Dwutlenek węgla, etylen z gazu ziemnego	Zeolity
Związki siarki z gazu ziemnego	Zeolity
Suszenie gazów reakcyjnych	Zeolit 3A, żel krzemionkowy, tlenek glinu
opary rozpuszczalników z powietrza	Węgiel aktywny
Odory z powietrza	Węgiel aktywny
NO ₂ , SO ₂ z gazów odlotowych	Zeolity, węgiel aktywny

4. Przebicie złoża adsorbentu

Cząstki adsorbentu upakowane ściśle w kolumnie tworzą złożo o określonej wysokości. Wprowadzany do kolumny strumień płynu zawierającego zanieczyszczenia przepływa przez złożo na którym od początkowego do końcowego odcinka zachodzi proces adsorpcji zanieczyszczeń. Podczas cyklu adsorpcyjnego, strefa z wyższym stężeniem zanieczyszczeń istnieje w początkowej części kolumny, stąd strefa nasycenia adsorbentu zanieczyszczeniami jest tworzona w początkowym odcinku złoża. Wymiana masy pomiędzy płynem i adsorbentem zachodzi więc na pewnym odcinku kolumny i nazywana jest **strefą wymiany masy – SWM** (z ang. *MTZ – mass transfer zone*). Jeżeli stężenie zanieczyszczeń w płynie jest mierzone na wyjściu z kolumny w sposób ciągły, przedostawanie się związków adsorbowanych na złożu jest obserwowane, w momencie gdy strefa wymiany masy zbliża się do końca złoża adsorbentu i zostanie zarejestrowana tzw. krzywa przebiccia [2].



Rysunek 5. Efekt przebiccia złoża adsorbentu. Góra – stopniowe przesuwanie się strefy wymiany masy (SWM) zgodnie z kierunkiem przepływu strumienia; Dół- zmiana stężenia adsorbentu na wyjściu z kolumny w funkcji czasu – krzywa przebiccia złoża. Na podstawie [2].

4.1. Regeneracja adsorbentów

Głównym celem regeneracji jest odnowienie pojemności adsorpcyjnej zużytego adsorbentu, drugim odzysk zaadsorbowanych, często cennych składników.

Na tej podstawie procesy adsorpcji składników z gazowego strumienia można podzielić na dwie grupy, podział ten zaproponował Keller w 1983 roku:

- rozdzielanie masowe - stężenie składnika adsorbowanego w strumieniu wejściowym wynosi $>10\%$
- oczyszczanie - stężenie składnika adsorbowanego w strumieniu wejściowym wynosi $<10\%$ (na ogół $<2\%$).

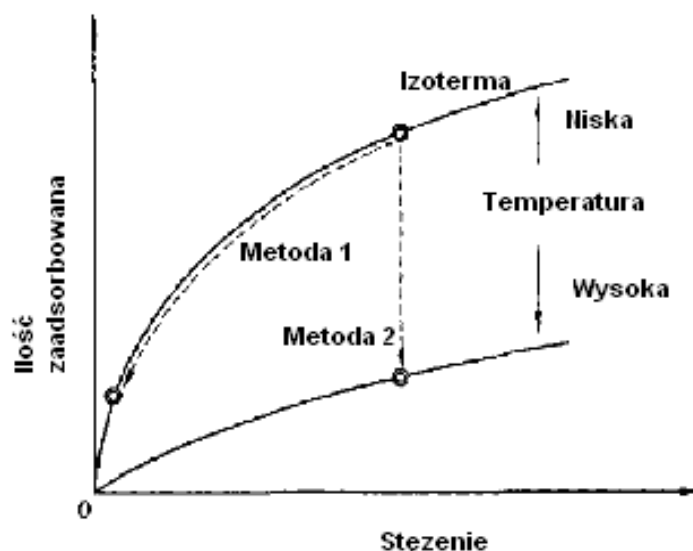
Efektywność i koszty regeneracji odgrywają istotną rolę w bilansie ekonomicznym procesu adsorpcyjnego oczyszczania.

Istnieje kilka alternatywnych sposobów regeneracji:

- Desorpcja w strumieniu inertywnego gazu lub pod obniżonym ciśnieniem
- Desorpcja w wysokiej temperaturze, gdzie izoterma adsorpcji jest znacznie sprzyjająca desorpcji
- Desorpcja pod wpływem zmiany powinowactwa pomiędzy adsorbatem i adsorbentem w wyniku oddziaływania czynnika chemicznego
- Desorpcja, poprzez ekstrakcję adsorbatu silnym rozpuszczalnikiem
- Usunięcie adsorbatów poprzez termiczny lub biochemiczny rozkład

Pierwsze dwie metody są szeroko stosowane w przypadku regeneracji adsorbentów stosowanych do adsorpcji z fazy gazowej.

Dla procesów zaliczanych do grupy oczyszczania strumieni gazowych z reguły wykorzystuje się procesy o zmiennej temperaturze pracy kolumny (*ang. temperature swing adsorption – TSA*) - w których regenerację (desorpcję) prowadzi się poprzez podwyższenie temperatury złoża. Procesy adsorpcyjne, których celem jest uzyskanie konkretnego składnika lub grupy składników, poprzez ich adsorpcję a następnie desorpcje w postaci strumienia o wysokim stężeniu, wykorzystuje się procesy adsorpcyjne o zmiennym ciśnieniu (*ang. pressure swing adsorption – PSA*) - w których regenerację (desorpcję) prowadzi się poprzez obniżenie ciśnienia na złożu. Tym niemniej PSA stosowane jest również do osuszania powietrza i przemysłowych strumieni gazów.



Rysunek 6 Dwie podstawowe metody desorpcji. (1) obniżanie ciśnienia, (2) podwyższenie temperatury

Połączeniem desorpcji pod obniżonym ciśnieniem i adsorpcji przy wysokim ciśnieniu jest metoda znana jako pressure swing adsorption (PSA). Kolejne dwie metody są zazwyczaj stosowane w przypadku adsorpcji z fazy ciekłej. Stosowanie roztworów alkaliów do desorpcji jest wykorzystywane w przypadku odzyskiwania zaadsorbowanych na węglu aktywnym kwasów organicznych. Wykorzystywane jest tu zjawisko niskiej adsorbowalności zdysocjowanych kwasów organicznych. W przypadku stosowania adsorpcji do odzysku rozpuszczalników najczęściej stosuje się desorpcję ekstrakcyjną. W przypadku oczyszczania wody, gdzie adsorbowana jest mieszanina wielu składników, typowa desorpcja nie jest w pełni zadowalająca i stosowane jest desorbowanie w wysokiej temperaturze w obecności gazów utleniających np. pary wodnej. Stosuje się również utlenianie biochemiczne i chemiczne.

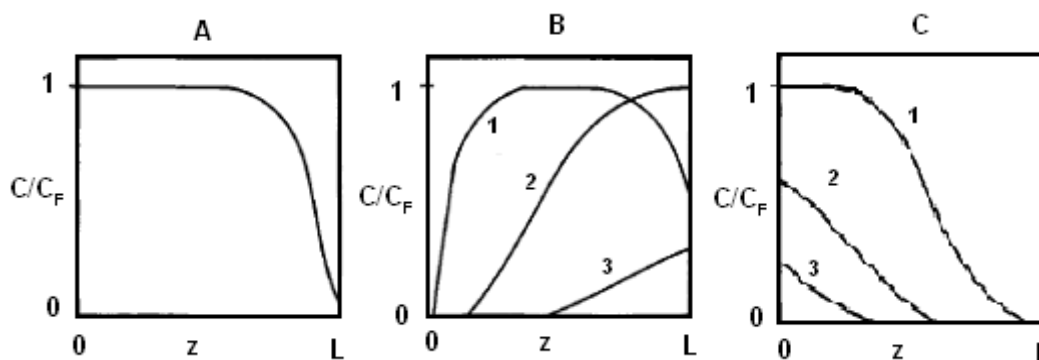
W przypadku desorpcji składników lotnych najczęściej stosuje się desorpcję termiczną. Przykładowo przy zastosowaniu węgla aktywnego w celu zapobiegania zanieczyszczeniu powietrza przez rozpuszczalniki organiczne na niskim poziomie stężeń, czy żelu krzemionkowego, tlenku glinu czy zeolitów używanych do osuszania gazów, regenerację prowadzi się w wysokiej temperaturze parą, powietrzem lub gazem inertnym. W przypadku organicznych adsorbatów tj. ketony, estry, reakcje polimeryzacji i utleniania które mogą zachodzić w mikroporach cząstek adsorbentu czasami skutkują problemami tj. wybuchy,

zapłon, albo co najmniej niepełnym oczyszczeniem powierzchni adsorbentu. Tego typu zagadnienia należy w pierwszej kolejności uwzględnić przy wyborze gazu do regeneracji.

Regeneracja może być prowadzona zarówno współprądowo (w tym samym kierunku jak w przypadku zasilania na etapie adsorpcji) lub przeciwprądowo (w przeciwnym kierunku do strumieniu zasilającego). We współprądzie płyn regenerujący (desorbent) płynie w tym samym kierunku jak strumień oczyszczany i przesuwając profil stężenia przez uprzednio mniej zapełnioną część złoża, jest to zjawisko niekorzystne. W celu osiągnięcia zadowalającego oczyszczenia całego złoża, desorpcję należy prowadzić przez dłuższy czas.

W regeneracji przeciwprądowej desorpcja rozpoczyna się z przeciwnej strony złoża- gdzie stężenie adsorbentu jest niższe, przez co ten koniec złoża nie jest wzbogacany w zanieczyszczenia (rys. 7C), co w końcowym efekcie pozwala na większe oczyszczenie złoża w porównaniu z regeneracją współprądową (rys. 7B) dla takiego samego czasu trwania regeneracji. W przypadku regeneracji współprądowej, może dochodzić do zanieczyszczenia strumienia wychodzącego w następnym cyklu, na skutek niecałkowitego oczyszczenia złoża, przy regeneracji przeciwprądowej takie zjawisko nie występuje i uzyskuje się produkt o zamierzonej czystości.

Również w przypadku stosowania kolumn adsorpcyjnych do zateżnienia (wzbogacania) strumienia w składnik adsorbowany, desorpcja przeciwprądowa pozwala na uzyskanie węższego pasma adsorbentu, co pozwala na zebranie strumienia ze stężonym adsorbentem w odpowiednim przedziale czasu podczas desorpcji. Pojawia się oczywiście pewne „ogonowanie” (stopniowe zmniejszanie się stężenia adsorbentu w strumieniu).



Rysunek 7 (A) rozkład stężenia adsorbentu w kolumnie pod koniec etapu adsorpcji, C – stężenie chwilowe, C_F – stężenie adsorbentu w strumieniu zasilającym, L- długość złoża; (B) rozkład stężenia adsorbentu podczas desorpcji współprądowej, 1-początek, 2-środek, 3- końcowy etap desorpcji, desorpcja gorącym gazem przeciwprądowo; (C) rozkład stężenia adsorbentu podczas desorpcji przeciwprądowej, 1-początek, 3- końcowy etap desorpcji, desorpcja gorącym gazem współprądowo

W przypadku stosowania układów wielokolumnowych (wielozłotowych) adsorpcję prowadzi się w sposób ciągły. Strefa wymiany masy (z ang. *MTZ - mass transfer zone*) przesuwa się wzdłuż złoża najpierw pierwszej kolumny, a następnie kolejnych, a zregenerowana kolumna dołączana jest do serii jako ostatnia, w tym momencie pierwsza kolumna z serii jest wyłączana i prowadzi się jej regenerację. W ten sposób można prowadzić adsorpcję bez całkowitej regeneracji złoża w sposób ciągły. Inne bardziej zaawansowane rozwiązania omówiono w dalszej części Skryptu.

Analogicznie do procesu adsorpcji, w przypadku desorpcji mamy do czynienia z czołem termicznym, utworzonym przez wysokotemperaturowy strumień na wejściu do kolumny, który przesuwa się przez kolumnę, zmieniając parametry równowagi wzdłuż złoża. Prędkość liniowa czoła termicznego jest opisywana poprzez bilans zużycia energii strumienia na ciepło desorpcji składników.

$$V_T = \frac{C_{pf} \rho_f u_0}{C_{ps} \rho_b} \quad (8)$$

Prędkość liniowa fali desorpcji, jest również uzależniona od ilości zaadsorbowanych składników q i stężenia równowagowego C^* względem ilości q w temperaturze T .

$$V_D = \frac{C^*(q, T) u_0}{\rho_b} \quad (9)$$

C^* rośnie eksponentalnie względem wzrostu temperatury przy stałym q , oraz dla stałego T , q jest wypukle zależna od C^* . Dostosowując wystarczająco wysoką temperaturę, uzyskuje się większą prędkość czoła desorpcji od prędkości fali termicznej. Skutkuje to uzyskaniem piku o wysokim stężeniu, z niewielkim ogonowaniem. W innym przypadku kiedy temperatura desorpcji nie jest dostatecznie wysoka, desorpcja zachodzi stopniowo i obserwowane jest długie ogonowanie, jak w przypadku desorpcji inertym strumieniem gazu w temperaturze adsorpcji.

W przypadku stosowania **desorpcji chemicznej**, wykorzystuje się zmianę kształtu izotermy adsorpcji poprzez modyfikację pH lub wprowadzenie rozpuszczalnika organicznego. Przykładami może być a) desorpcja związków organicznych z węgla aktywnego metanolem, b) desorpcja z żywicy amodoksymowej uranu z wody morskiej roztworem kwasu. C) desorpcja jonów amoniowych z klinoptylolitu roztworem chlorku sodu (na zasadzie wymiany

jonów NH_4^+ na Na^+), d) desorpcja alkaliami fenolu adsorbowanego na węglu aktywnym oraz desorpcja kwasem fosforanów adsorbowanych na tlenku cyrkonu.

Procesy regeneracji węgla aktywnego **metodą termiczną**, niezależnie od konstrukcji reaktorów składają się z trzech etapów: 1) suszenie mokrego lub wilgotnego węgla aktywnego w temperaturze 373-383 K, 2) podniesienie temperatury do ok. 1000K – desorpcja lotnych związków organicznych, kraking termiczny (rozkład) nietrwałych związków organicznych i pirolityczna polimeryzacja niektórych wysokocząsteczkowych związków. Ten etap prowadzi do powstania zwęglonej pozostałości, która musi zostać w etapie 3) zgazowana parą wprowadzaną w temperaturze 1100-1200K. Problem stanowi konieczność selektywnej gazyfikacji, tak by zgazować tylko pozostałość, bez węgla aktywnego. Konieczne jest doprowadzanie gazów pozbawionych tlenu, który zapala węgiel aktywny już w niskich temperaturach.

5. Procesy z ruchomym złożem.

W tych procesach złożo adsorbentu przemieszcza się w przeciwnym kierunku do ruchu strumienia oczyszczanego. W najprostszej konfiguracji zapewnia się to poprzez swobodne opadanie cząstek adsorbentu w strumieniu płynącego ku górze kolumny strumienia oczyszczanego. Taka realizacja procesu zapewnia intensyfikację wymiany masy i ciepła w złożu. Istnieje jednak kilka problemów związanych z ruchomym złożem adsorbentu. Adsorbent musi być odpowiednio wytrzymały na ścieranie. Po drugie należy wyposażyć instalację w system zapewniający transportowanie adsorbentu z powrotem na szczyt kolumny. Po trzecie należy wbudować w układ sekcję regeneracji adsorbentu (na dnie kolumny lub w sekcji transportu adsorbentu na szczyt). Regeneracja musi być prowadzona na tyle efektywnie, aby czas prowadzenia regeneracji zapewniał ciągłość procesu, oraz odpowiedni stopień oczyszczenia adsorbentu.

Jednym z pierwszych rozwiązań wprowadzanych w latach 1930-1950 jest proces *Hypersorption*. Przykładowe zastosowanie to odzysk etylenu i propylenu z gazu po-krakingowego zawierającego oprócz nich wodór, metan, etan, propan i butan. W procesie jako adsorbent wykorzystuje się węgiel aktywny, kolumna adsorpcyjna ma średnicę ok. 1,5 m i ok. 25 m wysokości. W dolnej części instalacji zaprojektowana jest sekcja strippingu, a w

górnej chłodzenia. Strumień gazu doprowadzany jest w środkowej części kolumny poprzez cztery podajniki. Adsorbenty są usuwane w dwóch sekcjach w zależności od swojej lotności. Etylen jest desorbowany niewiele poniżej punktu zasilania w strumień wejściowy, a propylen, który jest silniej adsorbowany, desorbuje się niewiele powyżej dna kolumny. Typowe instalacje pracują przy zasilaniu ok. 0,6 m³/s, strumieniem o ciśnieniu 5 bar, przy maksymalnej cyrkulacji węgla na poziomie 15 tys. kg/h. Sekcja strippingu ma temperaturę 265° C, a chłodzenia 210°C. Ze względu na problemy z niedostateczną regeneracją i stratami węgla aktywnego na skutek ścierania i elutriacji, powyższy proces nie jest obecnie wykorzystywany. Na rysunku 8 przedstawiono schemat instalacji do rozdzielania gazów na trzy frakcje.

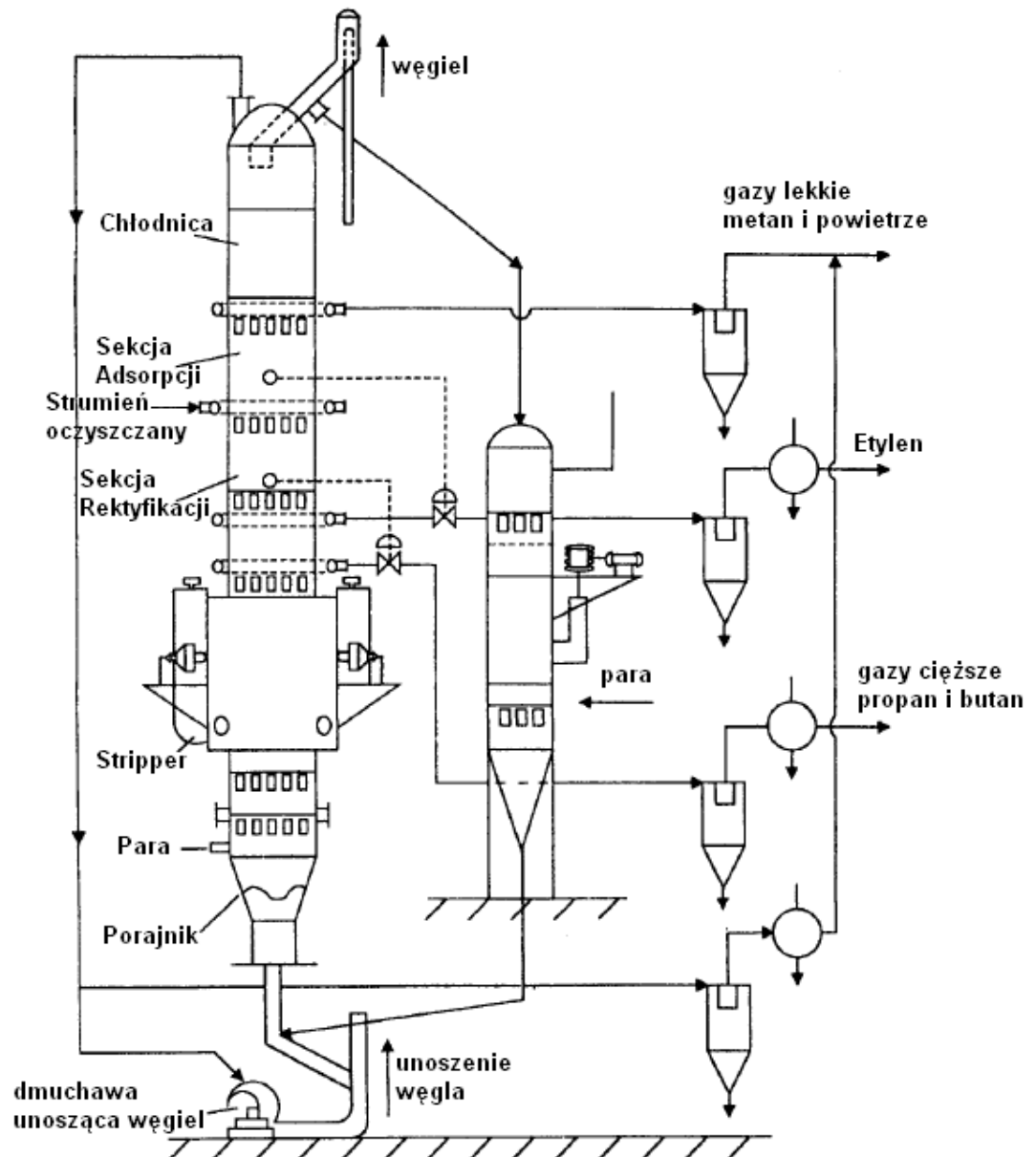
Na rysunku 9 przedstawiono schemat instalacji do adsorpcyjnego oczyszczania gazów na złożu fluidalnym węgla aktywnego z ciągłą regeneracją węgla aktywnego metodą termiczną – proces *Purasiv HR*. Zanieczyszczony gaz podlega oczyszczaniu poprzez adsorpcję zanieczyszczeń na węglu aktywnym (d=0,7mm). Pod wpływem płynącego w górę strumienia gazu zachodzi fluidyzacja węgla aktywnego. Fluidyzacja jest korzystna ponieważ złożo posiada niski spadek ciśnienia, a dynamiczne unoszenie adsorbentu intensyfikuje wymianę masy w złożu. Problem stanowi jednak wymóg odpowiedniej trwałości (wytrzymałości) cząstek adsorbentu.

W przedstawionym przykładzie wykorzystano twarde mikrosfery węgla aktywnego. Instalacja służy do usuwania par rozpuszczalników na poziomie stężeń 100-10000 ppm, z powietrza i strumieni gazów odlotowych o przepływie od 2-50 m³/s. Gaz przepływa przez półki, identyczne z tymi jakie wykorzystuje się w destylacji, Złożo utrzymywane jest w stanie fluidalnym i stopniowo opada w dół do strefy desorpcji, gdzie następuje ogrzanie adsorbentu. „Poduszka” powietrzna wytworzona w osi reaktora unosi zregenerowany węgiel ku górze i doprowadza go na najwyższą półkę. Istnieje kilka odmian procesu Purasiv. Do desorpcji rozpuszczalników mieszających się z wodą używa się strumienia azotu (proces Purasiv HR typ N). W przypadku oczyszczania gazów z chlorowanych węglowodorów, do desorpcji wykorzystuje się parą wodną (Purasiv HR typ S). Istnieją również inne odmiany:

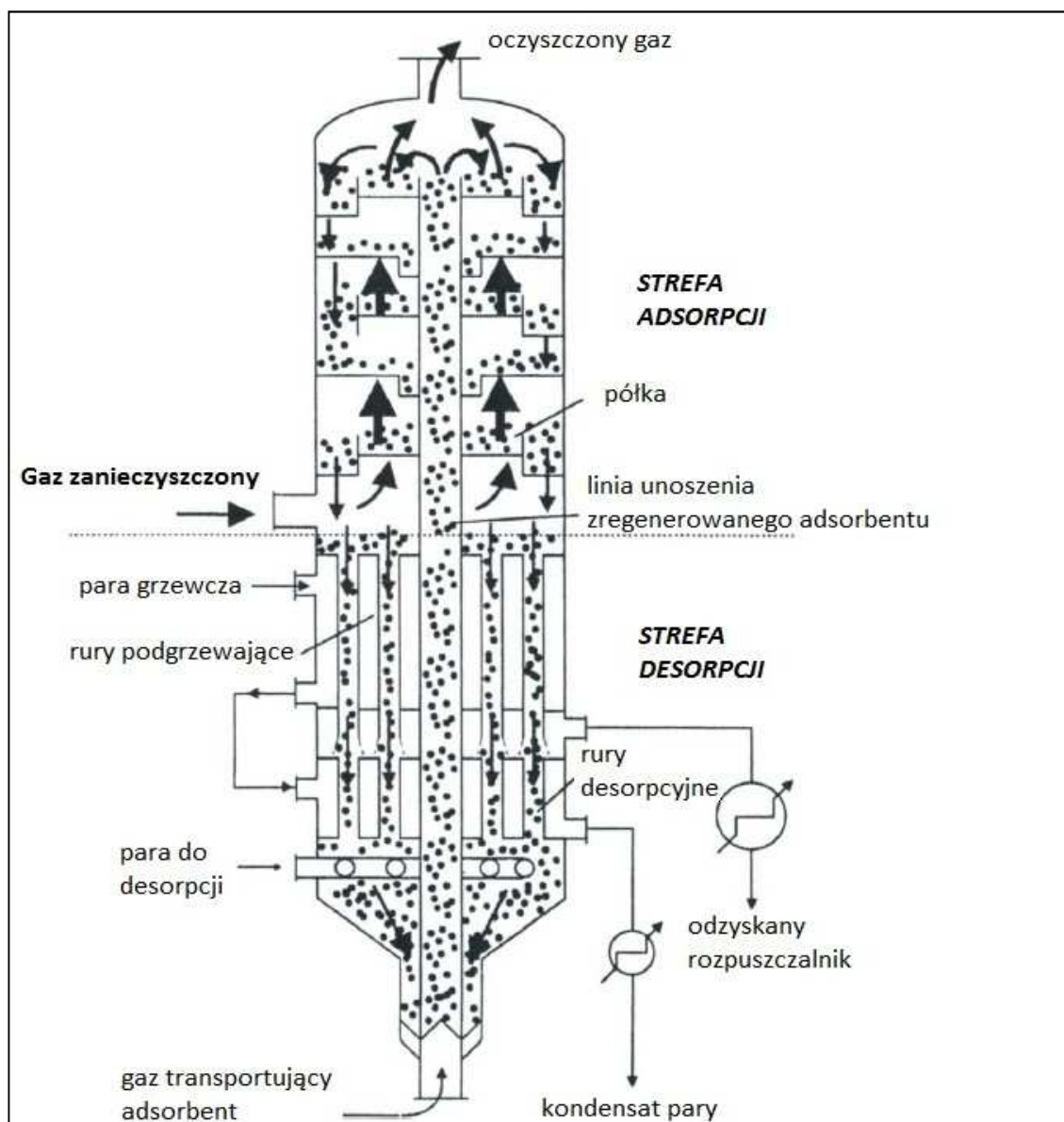
- Purasiv N – do usuwania dwutlenku azotu z gazów odlotowych z instalacji produkcji kwasu azotowego, jako adsorbentu używa się odpornego na działanie kwasów sita molekularnego na bazie zeolitów.

- Purasiv S – do usuwania dwutlenku siarki z gazów odlotowych z instalacji produkcji kwasu siarkowego, jako adsorbentu używa się specjalnej odmiany zeolitów
- Purasiv Hg – do usuwania par rtęci z gazów z procesu Caster-Kellner'a, adsorbentem jest sito molekularne zawierające jony srebra.

Proces został również zoptymalizowany do wykorzystywania polimerowych adsorbentów zamiast węgla aktywnego.



Rysunek 8. Schemat instalacji Hypersorption, na podstawie [2]



Rysunek 9 Schemat instalacji Purasiv HR do oczyszczania gazów na węglu aktywnym w fazie fluidalnej z ciągłą regeneracją adsorbentu metodą termiczną, na podstawie [2]

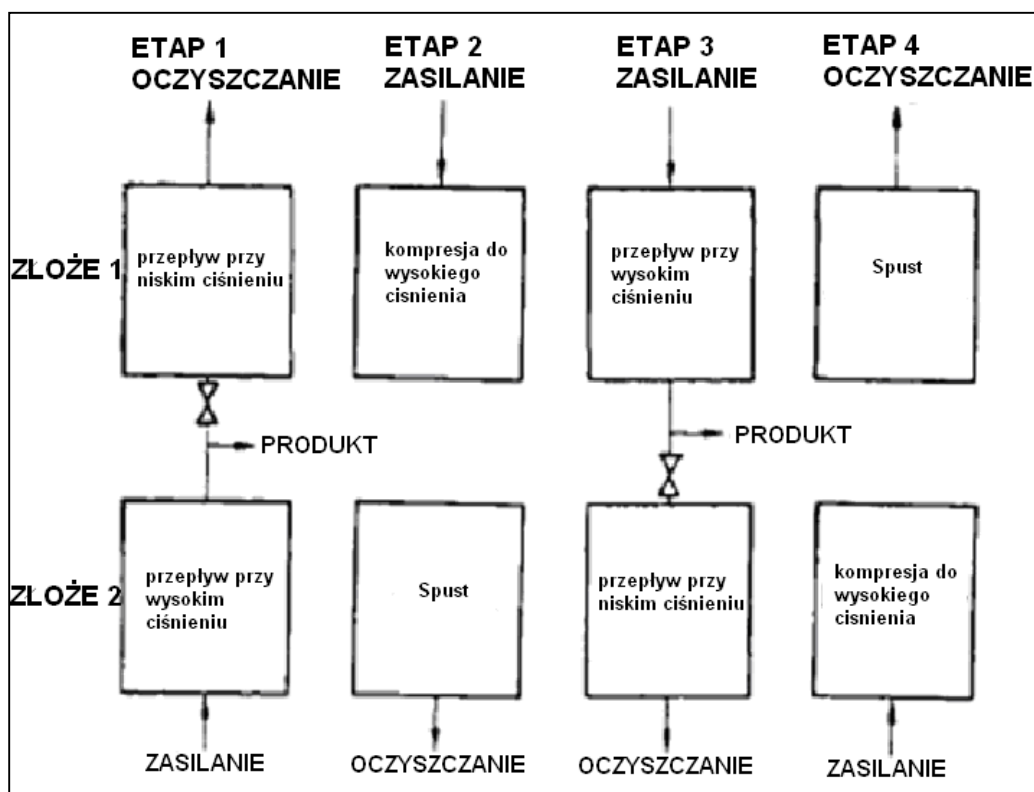
6. Adsorpcja przy zmiennym ciśnieniu (Pressure Swing Adsorption - PSA)

Jak już wyżej napisano przy zastosowaniach przemysłowych adsorbenty muszą być używane wielokrotnie i niezbędna jest ich regeneracja. Desorpcja termiczna jest czasochłonna, co związane jest m.in. z niskim przewodnictwem cieplnym w pakowanym złożu adsorbentu. Stąd zaczęto wykorzystywać desorpcję pod obniżonym ciśnieniem, gdzie stała czasowa procesu jest o co najmniej rząd wielkości niższa. Dlatego dla rozwiązań przemysłowych stosuje się adsorpcję przy wysokim ciśnieniu i desorpcję pod obniżonym ciśnieniem. Proces prowadzony w oparciu o te założenia nazywa się od angielskiej nazwy PSA.

Główne zastosowanie PSA znalazło przy produkcji tlenu z powietrza, osuszaniu gazów i oczyszczaniu wodoru. Inne zastosowania to usuwanie dwutlenku węgla, oczyszczania radioaktywnych gazów odlotowych, wzbogacanie i odzysk gazów rzadkich, oczyszczanie helu, oczyszczanie gazu ziemnego, rozdzielanie izomerów i wydzielanie tlenu węgla.

Rozdzielanie izo-parafin z parafin liniowych wykonuje się na sitach molekularnych. Wydzielanie tlenu węgla prowadzi się przy zastosowaniu adsorpcji chemicznej z utworzeniem kompleksu.

Typowy proces PSA składa się z czterech etapów. W pierwszym strumień zasilający gazu pod wysokim ciśnieniem jest doprowadzany do złoża(2), gdzie zachodzi adsorpcja i oczyszczony gaz opuszcza złożę, w trakcie tego cyklu niewielka porcja oczyszczonego gazu jest przepuszczana na złożę(1) w celu usunięcia z niego adsorbentu pod obniżonym ciśnieniem. W drugim etapie do złoża (1) doprowadzane jest wysokie ciśnienie, a na złożu (2) ciśnienie jest obniżane. W etapach 3 i 4, etapy 1 i 2 są powtarzane na złożu 1 i 2 w odwrotnych rolach.



Rysunek 10 Schemat idealowy dwuzłozowego układu PSA, na podstawie [4]

Na ogół etapy 2 i 4 są wykonywane w dużo krótszym czasie niż etapy 1 i 3, profile adsorbowanych ilości pozostają często bez zmian. Podczas etapu 1 i 3, pewna ilość strumienia produktu jest używana jako strumień oczyszczający. Adsorpcja przy wysokim ciśnieniu i desorpcja przy niskim ciśnieniu pozwala na całkowitą dysocjację z małą ilością gazu oczyszczającego w porównaniu z wielkością strumienia gazu zasilającego. W nowoczesnych rozwiązaniach wykorzystuje się większą baterię kolumn, z desorpcją pod próżnią (VSA – ang. *Vacuum swing adsorption*).

6.1. Zastosowanie mechanizmu π -kompleksowania w PSA

Innym zastosowaniem technologii PSA w przemyśle jest selektywne wychwytywanie – zarówno w celu oczyszczenia strumienia, jak również zateżenia strumienia – tlenu węgla. Tlenek węgla jest wytwarzany wraz z wodorem jako tzw. gaz syntezowy. Występuje również w innych strumieniach procesowych. Tlenek węgla jest wykorzystywany m.in. do produkcji poliuretanów i poliwęglanów. W tych procesach wymagana jest niska zawartość metanu (poniżej 25 ppm). Jedną ze stosowanych metod rozdzielania i odzysku CO jest wychwytywanie kriogeniczne. W niniejszym rozdziale przedstawiono inny proces

wykorzystujący zjawisko adsorpcji tlenku węgla. Wykorzystywane są adsorbenty w postaci monowarstwy chlorku miedzi (I) – CuCl immobilizowanego na nośniku. W zależności od docelowego wykorzystania CO wykorzystuje się różne sorbenty. W przypadku wymaganej wysokiej selektywności adsorpcji CO względem metanu, stosuje się adsorbent CuCl/Al₂O₃. Chlorek miedzi (I) naniesiony na inne sorbenty – CuCl/węgiel lub CuCl/zakoksowany Al₂O₃, stosuje się gdy nie jest wymagana wysoka selektywność adsorpcji CO/CH₄. Alternatywnie do tlenku glinu i węgla, stosowane są również nośniki na bazie zeolitów (głównie NaY). Mechanizm adsorpcji opiera się na tzw. π -kompleksowaniu (selektywna adsorpcja związków zawierających w swojej cząsteczce wiązania π). Ważnym aspektem w przypadku stosowania tych adsorbentów jest również możliwość dezaktywacji złoża na skutek adsorpcji zanieczyszczeń – głównie H₂O i H₂S. Rozwiązaniem najczęściej wykorzystywanym jest stosowanie tzw. złoża ochronnego które poprzedza właściwe złożo adsorbentu odpowiedzialne za zatrzymywanie CO. Ciśnienie na etapie adsorpcji nie jest limitujące dla efektywności procesu (możliwy szeroki zakres ciśnień bez znacznego spadku efektywności adsorpcji), natomiast bardzo ważne jest zapewnienie odpowiednio niskiego ciśnienia na etapie desorpcji – na poziomie 0,1-0,3 atm, lub zastosowanie desorpcji próżniowej. Uzyskiwana czystość strumienia CO wynosi 99-99,5%, przy stopniu odzysku na poziomie 80%.

Do innych rozwiązań w zakresie wykorzystania π -kompleksowania w adsorpcyjnym rozdzielaniu i oczyszczaniu zalicza się:

- rozdzielanie olefin (głównie etylenu i propylenu) – z wykorzystaniem żywic jonowymiennych z jonami srebra, monowarstwy CuCl/ γ -Al₂O₃, monowarstwy CuCl na modyfikowanych glinach, AgNO₃/SiO₂, monowarstwy AgNO₃ na nośniku,
- parafin oraz związków aromatycznych od cyklicznych alkanów,
- Usuwania dienów ze strumienia olefin,

7. Wymagania do sprawdzianu

Na sprawdzianie obowiązuje materiał z niniejszej instrukcji oraz znajomość podstawowych zależności opisujących opór przepływu przez warstwę wypełnienia (równanie Leva) i występujących w nich wielkości tj. średnica zastępcza, porowatość i czynnik kształtu ziarna wypełnienia.

8. Wykonanie ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej przebiecia złoża adsorbentu.

Stanowisko badawcze składa się z:

- butli z gazami: nośnym, tlenem, wodorem
- chromatografu gazowego Pye Unicam Philips
- filtra do wypełnienia adsorbentem
- pojemników z adsorbentami
- detektora płomieniowo-jonizacyjnego (ang. *Flame Ionization Detector* FID)
- systemu rejestracji danych

Wykonanie ćwiczenia:

Wszystkie operacje studenci wykonują samodzielnie pod dozorem prowadzącego

- (1) Zapoznanie się z aparaturą
- (2) Przygotowanie kolumny wypełnionej adsorbentem
 - naważenie adsorbentu
 - wypełnienie kolumny
 - umieszczenie kolumny w termostacie, podłączenie do detektora FID
 - uruchomienie termostatu – ustawienie temperatury złoża – podaje Prowadzący
 - uruchomienie detektora
- (3) przygotowanie źródła zanieczyszczonego gazu – płuczki z lotnym rozpuszczalnikiem organicznym.
- (4) przyłączenie płuczki do kolumny adsorpcyjnej
- (5) ustawienie zadanej wielkości przepływu czystego gazu przez płuczkę – wartość podaje Prowadzący
- (6) po ustaleniu przepływu przełączenie zaworu i skierowanie przepływu gazu wylotowego z płuczki do kolumny adsorpcyjnej – jednoczesne uruchomienie rejestratora
- (7) pobieranie przez membranę na wylocie z płuczki strzykawką gazoszczelną próbek gazu $V = 0,1$ ml co 2 minuty. Dozowanie do chromatografu gazowego w celu wyznaczenia stężenia lotnego rozpuszczalnika organicznego w gazie

(7) Wyznaczenie czasu przebiecia złoza. W momencie przebiecia złoza – gwałtowny wzrost sygnału detektora - zapisanie czasu przebiecia złoza.

- Przełączenie zaworu (przez kolumnę przepływa czysty gaz bez oparów organicznych)
- ustawienie temperatury regeneracji złoza – podaje Prowadzący
- po spadku sygnału do wartości z początku ćwiczenia rejestrację prowadzić przez 3 minuty, następnie zatrzymać rejestrator.
- wyłączyć aparaturę

(8) uzyskane wyniki omówić z Prowadzącym i wstępnie opracować.

9. Sprawozdanie

Nad sprawozdaniem pracuje podgrupa wyznaczona przez prowadzącego do wykonania ćwiczenia. Sprawozdanie w formie wydruku powinno zostać oddane w terminie 14 dni od daty odrobienia ćwiczenia. Na stronie tytułowej należy podać niezbędne dane identyfikacyjne ćwiczenia, prowadzącego oraz podgrupy, a także wpisać datę oddania sprawozdania. Wyrzyscy wykonawcy sprawozdania potwierdzają swoje zaangażowanie w jego wykonanie oraz znajomość i akceptację całości sprawozdania własnoręcznym podpisem na stronie tytułowej. Brak podpisu na sprawozdaniu oznacza konieczność wykonania ćwiczenia i sprawozdania osobiście w ustalonym terminie dodatkowym.

Wstęp należy ograniczyć do minimum przedstawiając w sposób syntetyczny cel ćwiczenia. W sprawozdaniu należy zestawić odczynniki (nazwa, producent, czystość) i aparaturę (nazwy modułów, model, producent) oraz opisać sposób wykonania poszczególnych składowych ćwiczenia. Opracowanie i dyskusja wyników powinna być zakończona wnioskami. W przypadku korzystania z literatury należy takową zacytować zgodnie z obowiązującymi regułami cytowania pozycji bibliograficznych.

10. Literatura

1. Duong D. Do, *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*, Imperial College Press 1998;
2. W. J. Thomas, B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, Elsevier Science & Technology Books 1998;
3. R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and application*, John Wiley & Sons 2003;
4. M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Kodansha 1990.
5. P. C. Wankat, *Large-Scale Adsorption and Chromatography*, Vol. 1,2, CRC Press 1986
6. F. G. Kerry, *Industrial gas handbook: gas separation and purification*, Taylor & Francis Group, LLC, 2006
7. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press 1999;