

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



ZESZYT NR 21

Gliwice 2017

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

PRACE NAUKOWE

INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ

POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Zeszyt 21

Gliwice 2017

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Julita Mrowiec-Białoń,
Adam Rotkegel, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Grażyna Bartelmus

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2017

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 8,0

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Manfred Jaschik, Marek Tańczyk, Artur Wojdyła, Aleksandra Janusz-Cygan, Krzysztof Warmuziński, Elżbieta Sołtys
Zastosowanie separacji membranowej do zateżania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń5
2. Andrzej Burghardt
Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych. Część II. Zastosowanie konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej15
3. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
Efektywne katalizatory funkcjonalizowane palladem do reakcji sprzęgania Suzukiego33
4. Agnieszka Gąszczak, Rafał Sarzyński, Hanna Kolarczyk, Grażyna Bartelmus
Metody intensyfikacji procesów biooczyszczania powietrza prowadzonych w bioreaktorach strużkowych45
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Rozdział mieszanin gazowych przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczami jonowymi65
6. Anna Gancarczyk, Katarzyna Sintera, Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Mateusz Korpyś, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej
Liquid axial mixing in solid foams81
7. Maria Madej-Lachowska, Henryk Moroz, Hildegarda Wyżgoł, Łukasz Hamryszak
Badania aktywności katalizatorów opartych o tlenki Ni, Co oraz Ce w procesie w produkcji wodoru na drodze parowego reformingu etanolu (ESR)99
8. Zenon Ziobrowski, Adam Rotkegel, Marek Tańczyk, Roman Krupiczka
Pochłanianie ditlenku węgla w cieczach jonowych [emim][Ac] i [bmim][Ac]119

CONTENTS

1. Manfred Jaschik, Marek Tańczyk, Artur Wojdyła, Aleksandra Janusz-Cygan, Krzysztof Warmuziński, Elżbieta Sołtys
The enrichment of ventilation air methane by membrane separation5
2. Andrzej Burghardt
Theory of multicomponent diffusion in fluid systems. Part II. Applications of the constitutive equations of multicomponent diffusion15
3. Agnieszka Ciemięga, Katarzyna Maresz, Janusz J. Malinowski, Julita Mrowiec-Białoń
Effective palladium-functionalized catalysts for Suzuki coupling reaction..33
4. Agnieszka Gąszczak, Rafał Sarzyński, Hanna Kolarczyk, Grażyna Bartelmus
Methods of air purification intensification in the trickle-bed bioreactor....45
5. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Separation of gas mixture on ionic liquid membranes with ceramic support65
6. Anna Gancarczyk, Katarzyna Sintera, Marcin Piątek, Marzena Iwaniszyn, Mateusz Korpyś, Mieczysław Jaroszyński, Bożena Janus, Tadeusz Kleszcz, Andrzej Kołodziej
Liquid axial mixing in solid foams81
7. Maria Madej-Lachowska, Henryk Moroz, Hildegarda Wyżgoł, Łukasz Hamryszak
The investigation of activity the bimetallic catalysts based on nickel oxide, cobalt oxide, cerium oxide in ethanol steam reforming (ESR).....99
8. Zenon Ziobrowski, Adam Rotkegel, Marek Tańczyk, Roman Krupiczka
Carbon dioxide absorption in ionic liquids [emim][AC] and [bmim][AC]119

MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK, ARTUR WOJDYŁA, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ELŻBIETA SOŁTYS

ZASTOSOWANIE SEPARACJI MEMBRANOWEJ DO ZATĘŻANIA METANU POCHODZĄCEGO Z POWIETRZA WENTYLACYJNEGO KOPALŃ

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Celem pracy było określenie możliwości zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń w komercyjnych modułach membranowych firmy UBE. Przeprowadzono badania doświadczalne procesu separacji mieszaniny zawierającej 0,3% obj. metanu w azocie zarówno w instalacji jednostopniowej, jak i wielostopniowej. Dokonano doświadczalnej weryfikacji opracowanego modelu matematycznego procesu separacji membranowej. Stwierdzono, że uzyskanie dwukrotnego zatężania metanu wymaga zastosowania kaskady modułów membranowych pracującej pod dużymi ciśnieniami, sięgającymi 7 bar(a). Opracowany model matematyczny może służyć do obliczeń projektowych i optymalizacyjnych procesu membranowego zatężania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego.

Słowa kluczowe: separacja membranowa, komercyjne moduły membranowe, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM)

The basic aim of this study was to analyze the possibility of using commercial membrane modules in the recovery of methane from ventilation air. Experimental investigations concerning the separation of gaseous mixture containing 0.3 vol.% of methane in nitrogen were carried out. However, no satisfactory increase in methane concentration was observed in the product in a single-step installation. Therefore, a multi-step membrane system was proposed with UMS-A5 module. It was found that the developed mathematical model can be used for design calculations and optimization in the enrichment of lean methane-nitrogen mixtures.

Keywords: membrane separation, commercial membrane modules, ventilation air methane (VAM)

1. WPROWADZENIE

Węgiel kamienny jest i będzie, przez najbliższe lata, głównym paliwem dla polskiego przemysłu elektroenergetycznego. Jego wydobyciu towarzyszy wydzielanie się metanu, który ze względów bezpieczeństwa musi być usuwany z pokładów węgla. W 2015 roku z wydobyciem węgla w polskich kopalniach związane było odprowa-

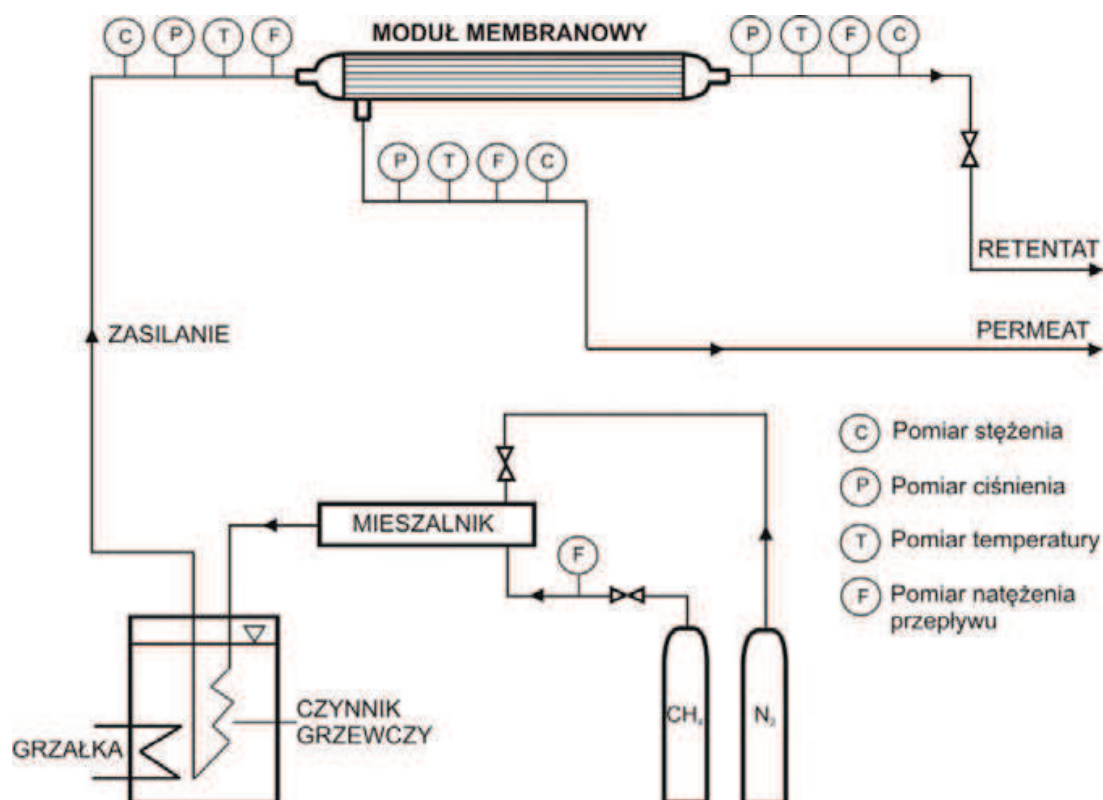
dzenie 933 mln m³ CH₄, z czego aż ok. 600 mln m³ przypadało na emisję metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń, a resztę stanowił metan pochodzący z instalacji odmetanowania kopalń [1]. O ile większość wysokostężonego metanu z odmetanowania jest już gospodarczo wykorzystywana w instalacjach energetyczno-ciepłowniczych, o tyle niskostężony metan zawarty w powietrzu wentylacyjnym kopalń, określany w literaturze jako VAM, jest bezpowrotnie tracony. Wykorzystanie metanu zawartego w powietrzu wentylacyjnym kopalń będzie miało pozytywny wpływ nie tylko na gospodarkę, ale także na środowisko naturalne. W pracy [2] wykazano, że przy stężeniach metanu wynoszącym ok. 1% możliwy jest odzysk ciepła na poziomie 40 MW_t w przeliczeniu na 720 tys. Nm³ h⁻¹ powietrza wentylacyjnego, co odpowiada przeciętnej przepustowości szybów wentylacyjnych w naszym kraju.

Zasadnicza trudność w gospodarczym wykorzystaniu metanu z powietrza wentylacyjnego związana jest z faktem, że metan występuje tu w bardzo małych stężeniach (mniejsze od 0,3%, [2,3]). Tak niskie stężenie CH₄ praktycznie uniemożliwia jego utylizację. Istnieje, co prawda, wiele technologii spalania metanu i następnie wykorzystania ciepła spalania [2-8], jednak wymagają one stałej koncentracji tego gazu na poziomie co najmniej 0,5%.

W Instytucie od szeregu lat prowadzone są badania nad możliwością wzbogacania powietrza wentylacyjnego w metan metodami adsorpcyjnymi i membranowymi. W wyniku badań przesiewowych procesu permeacji metanu i azotu w komercyjnych modułach membranowych wytypowano wstępnie do dalszych badań moduły membranowe firmy UBE [9]. W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono uzyskane wyniki badań procesu rozdziału mieszanin dwuskładnikowych metan-azot w tych modułach oraz sformułowano wnioski.

2. APARATURA BADAWCZA

Badania procesu zateżniania metanu w mieszaninie z azotem przeprowadzono w instalacji doświadczalnej zaprezentowanej na rysunku 1. Szczegółowy opis instalacji przedstawiono w pracy [9]. W badaniach wykorzystano polimerowe moduły membranowe z włóknami pustymi typu UMS-A5 i CO-C05 firmy UBE. W obydwu przypadkach warstwę aktywną membrany stanowi modyfikowany poliimid.



Rys. 1. Schemat doświadczalnej instalacji membranowej

Fig. 1. Experimental set-up

3. METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Technicznie czyste gazy (CH_4 i N_2) pobierano z butli ciśnieniowych poprzez zawory regulacyjne i kierowano, w odpowiednich proporcjach, do mieszalnika. Strumień gazu, poprzez mieszalnik i termostat, wprowadzano do wnętrza włókien modułu membranowego. Część gazu przechodziła przez materiał membrany do przestrzeni międzywłóknowej, skąd była odbierana jako permeat. Reszta gazu odprowadzana była z modułu jako retentat. W badaniach mierzono natężenie przepływu, ciśnienie, temperaturę oraz skład retentatu i permeatu dla różnych natężeń przepływu i ciśnień gazu zasilającego.

Badania separacji mieszaniny metan-azot w module CO-C05 prowadzono dla natężeń przepływu gazu zasilającego w zakresie $0,014\text{--}0,077\text{ kmol h}^{-1}$, w temperaturze $21\text{--}24^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu zasilania w granicach $1,4\text{--}5,5\text{ bar(a)}$. Z kolei separację gazów w module UMS-A5 badano dla natężeń przepływu gazu zasilającego od $0,0005$ do $0,0546\text{ kmol h}^{-1}$, w zakresie temperatury $22\text{--}24^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu zasilania $2,7\text{--}6,8\text{ bar(a)}$. W obydwu przypadkach stężenie metanu w mieszaninie zasilającej wynosiło ok. $0,3\%$ obj., a ciśnienie po stronie permeatu ok. 1 bar(a) .

Dla modułu UMS-A5 wykonano także serię badań doświadczalnych symulujących działanie kaskady szeregowo połączonych modułów membranowych, w której retentat z poprzedniego stopnia kaskady jest strumieniem zasilającym stopień następny.

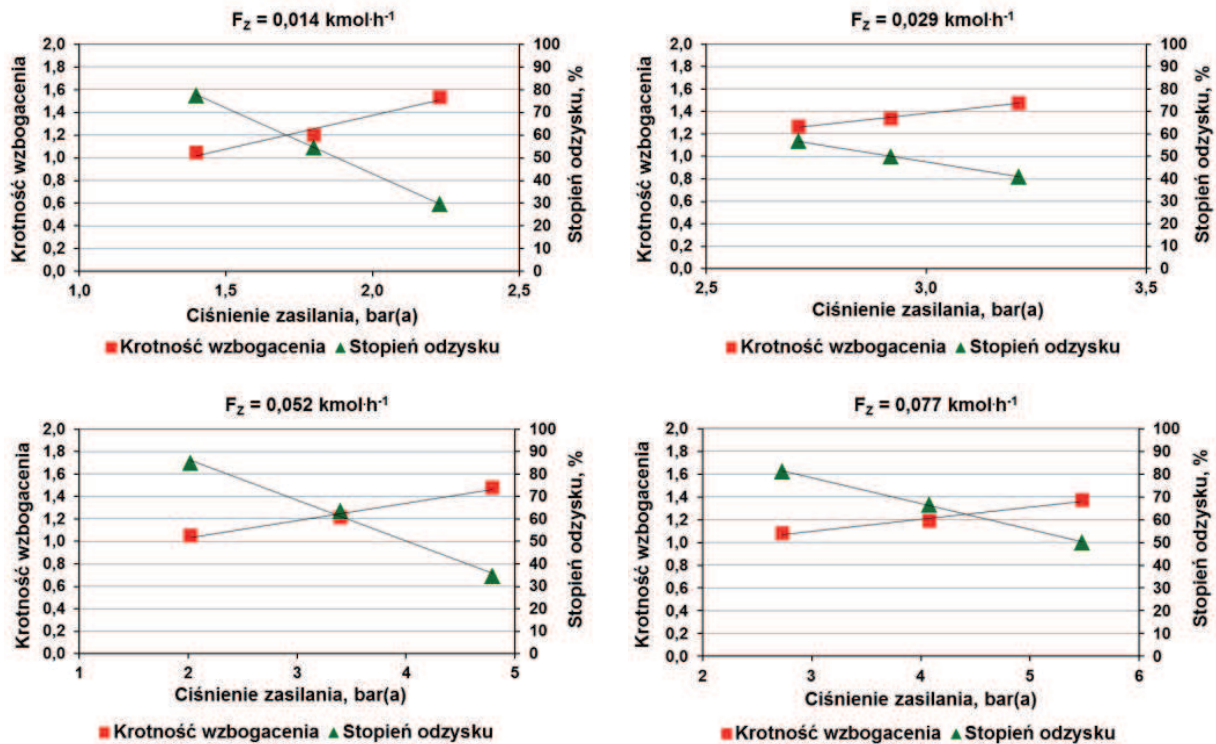
4. WYNIKI BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Wyniki badań doświadczalnych dla pojedynczego modułu membranowego przedstawiono w postaci graficznej na rys. 2 i 3. Rysunki przedstawiają zależność krotności wzbogacenia i stopnia odzysku metanu zdefiniowanych równaniami:

$$K = \frac{y_{ProdCH_4}}{x_{ZCH_4}} \quad (1)$$

$$S = \frac{F_{Prod} \cdot y_{ProdCH_4}}{F_Z \cdot x_{ZCH_4}} \cdot 100\% \quad (2)$$

w funkcji ciśnienia zasilania, dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego. W tym przypadku produktem procesu jest retentat, ponieważ stężenie metanu w retencie jest wyższe niż w gazie zasilającym.



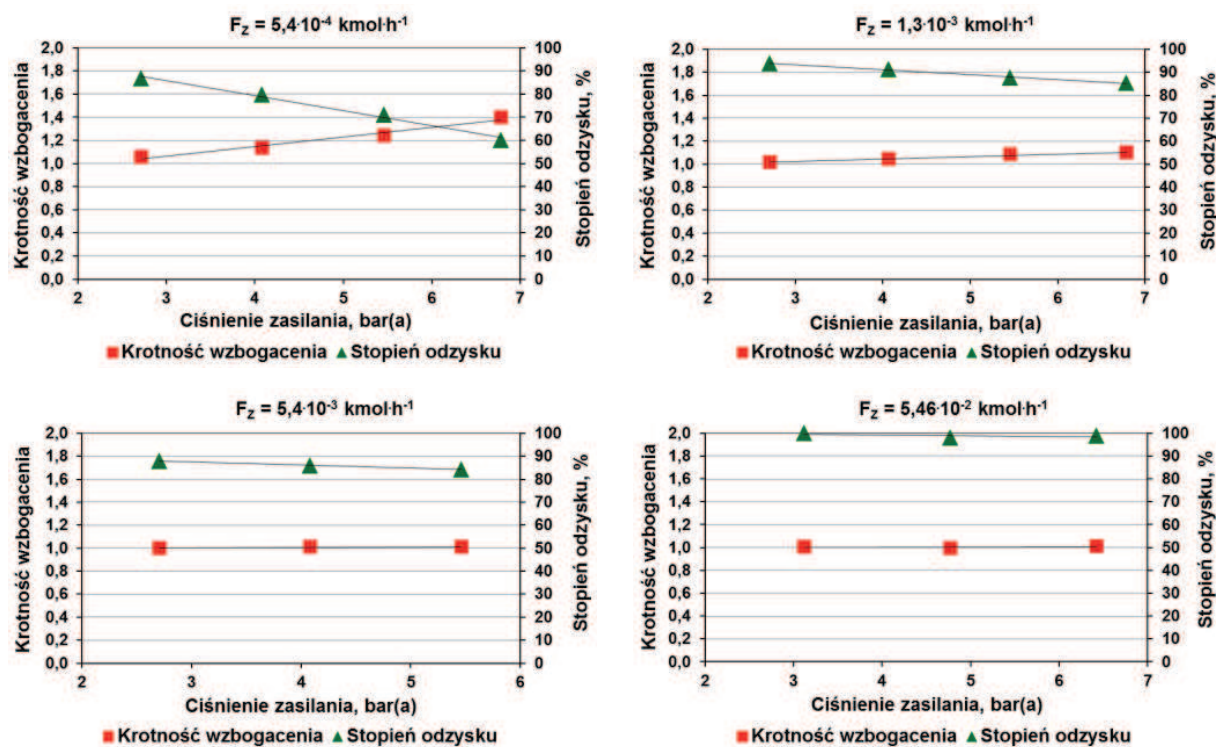
Rys. 2. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku od ciśnienia zasilania dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego dla modułu CO-C05

Fig. 2. Enrichment and recovery vs. feed pressure for different feed gas flow rates for the CO-C05 module

Jak widać z przedstawionych rysunków, dla każdego badanego natężenia przepływu, wzrost ciśnienia zasilania powoduje wzrost krotności wzbogacenia, ale spadek stopnia odzysku. W przebadanym zakresie zmienności parametrów, w przypadku mo-

dułu CO-C05 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia równą 1,5, ale stopień odzysku nie przekracza wówczas 30–40%.

W przypadku modułu UMS-A5 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia na poziomie 1,4 przy 60% stopniu odzysku dla natężenia przepływu gazu zasilającego moduł wynoszącego $5,4 \cdot 10^{-4}$ kmol h⁻¹. Wyniki uzyskane przy zasilaniu większym niż $5,4 \cdot 10^{-3}$ kmol h⁻¹ jednoznacznie wskazują, że takie obciążenia modułu są zbyt duże i nie obserwuje się wzbogacenia gazu w metan. Praktycznie cały strumień zasilający odbierany jest jako retentat.



Rys. 3. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku od ciśnienia zasilania dla różnych natężeń przepływu gazu zasilającego dla modułu UMS-A5

Fig. 3. Enrichment and recovery vs. feed pressure for different feed gas flow rates for the UMS-A5 module

Jak widać dla obydwu przebadanych modułów nie osiągnięto stężenia metanu na poziomie co najmniej 0,5% w instalacji jednostopniowej. Uzyskane rezultaty należy uznać za mało satysfakcjonujące, zwłaszcza że wymierne wzbogacenie uzyskano dla wysokich ciśnień gazu zasilającego (od 3,3 do 6,8 bar(a), zależnie od modułu), przy jednocześnie niewysokim stopniu odzysku.

Dodatkowo przeprowadzono jeszcze badania możliwości zwiększenia stężenia metanu w powietrzu wentylacyjnym w kaskadzie szeregowo połączonych modułów membranowych UMS-A5. Przyjęto, że retentat z każdego modułu membranowego (stopnia kaskady) stanowi zasilanie modułu następnego. Z uwagi na niewielki spadek ciśnienia gazu w module, symulowano pracę kaskady bez sprężania gazu przed każdym stopniem (Tab. 1). Natężenie przepływu i skład gazu zasilającego każdy stopień

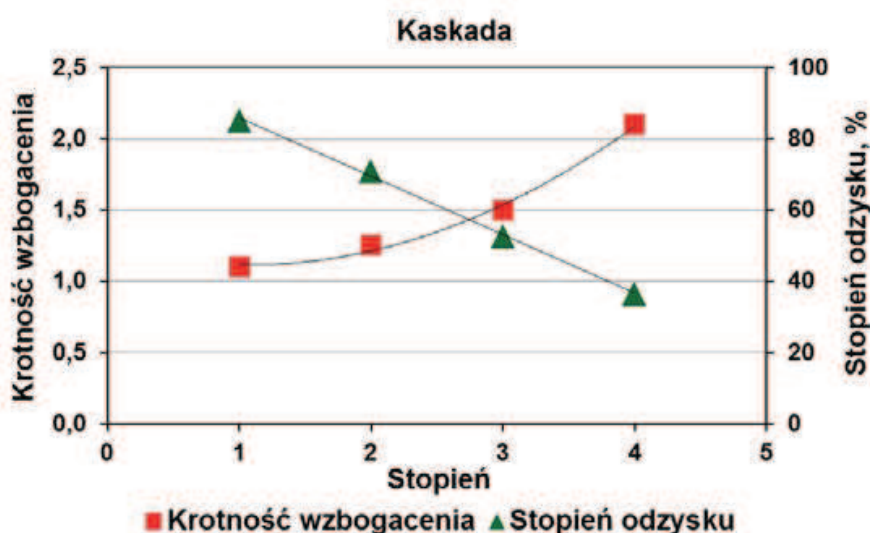
odpowiadały wartościom retentatu ze stopnia poprzedniego, zaczynając od stężenia 0,3% obj. metanu w gazie zasilającym pierwszy moduł i natężenia przepływu wynoszącego $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ kmol h}^{-1}$.

Wyniki badań doświadczalnych symulujących pracę kaskady czterech modułów membranowych przedstawiono w tabeli 1 i na rysunku 4.

Tabela 1. Wyniki doświadczalne kaskady dla modułu UMS-A5

Table 1. Experimental results cascade for UMS-A5 module

| ZASILANIE | | | PERMEAT | | | RETENTAT | | |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| F_Z [kmol h ⁻¹] | p_Z [bar(a)] | x_Z [% obj.] | F_P [kmol h ⁻¹] | p_P [bar(a)] | y_P [% obj.] | F_R [kmol h ⁻¹] | p_R [bar(a)] | y_R [% obj.] |
| 0,00136 | 6,79 | 0,296 | 0,00028 | 0,994 | 0,168 | 0,00105 | 6,79 | 0,326 |
| 0,00107 | 6,80 | 0,323 | 0,00028 | 0,994 | 0,186 | 0,00077 | 6,79 | 0,370 |
| 0,00078 | 6,80 | 0,365 | 0,00029 | 1,005 | 0,216 | 0,00048 | 6,80 | 0,444 |
| 0,00054 | 6,77 | 0,445 | 0,00029 | 0,991 | 0,281 | 0,00024 | 6,77 | 0,621 |



Rys. 4. Krotność wzbogacenia i stopień odzysku w kolejnych stopniach kaskady dla modułu UMS-A5

Fig. 4. Enrichment and recovery in the consecutive steps of the cascade for the UMS-A5 module

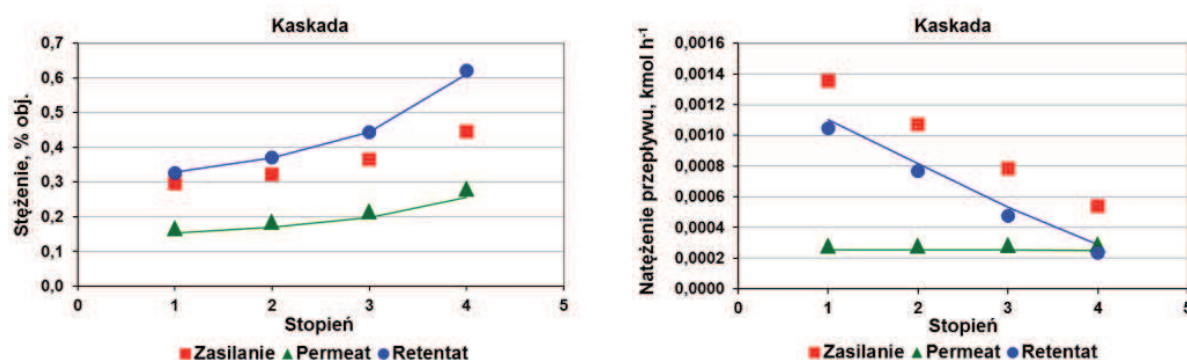
Jak można zauważyć, załężanie metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń przy wykorzystaniu modułów firmy UBE można przeprowadzić w bardzo ograniczonym zakresie. Zapewnienie przynajmniej 2-krotnego załężania metanu przy wymiernym jego stopniu odzysku (około 40%) wymaga stosowania kaskady czterech szeregowo połączonych modułów membranowych i podwyższonego ciśnienia do około 6,8 bar(a).

Uzyskane wyniki badań doświadczalnych posłużyły do weryfikacji modelu matematycznego procesu. Zweryfikowany model może stanowić narzędzie do przeprowadzenia obliczeń symulacyjnych procesu w różnych konfiguracjach – w samodzielnych

układach membranowych czy też w połączeniu z innymi technikami separacji, bez konieczności prowadzenia kompleksowych badań doświadczalnych.

5. WERYFIKACJA MODELU MATEMATYCZNEGO PROCESU SEPARACJI MEMBRANOWEJ

Opracowany w latach wcześniejszych model matematyczny membranowego procesu separacji, który został opisany szczegółowo w pracy [10], poddano weryfikacji w oparciu o uzyskane wyniki badań doświadczalnych. Przykładowe porównanie wyników obliczeń z wynikami badań doświadczalnych dla kaskady modułów membranowych UMS-A5 oraz pojedynczych modułów przedstawiono w postaci graficznej na rysunkach 5 i 6.

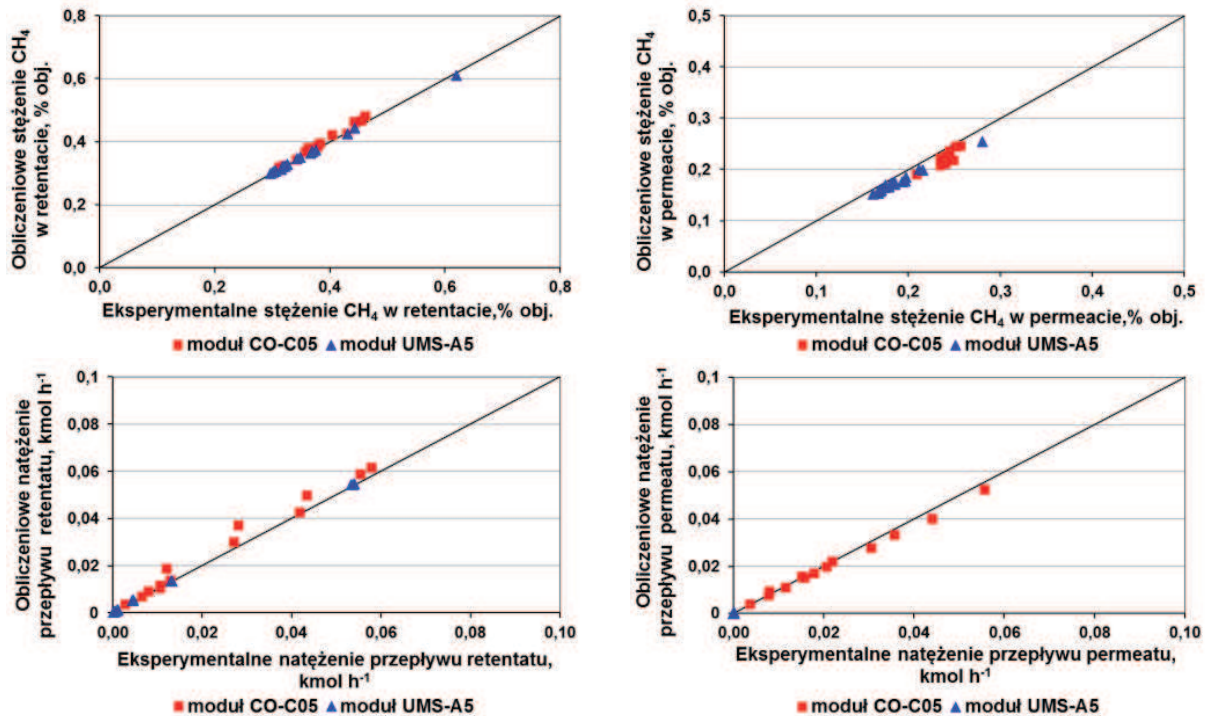


Rys. 5. Porównanie wyników badań doświadczalnych z wynikami obliczeń symulacyjnych dla kaskady modułów membranowych UMS-A5 firmy UBE (symbole pełne – eksperymenty, linie – obliczenia)

Fig. 5. Comparison of experimental results with simulation for the cascade of UMS-A5 membrane modules (full symbols – experiments, lines – calculations)

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń i porównań można stwierdzić, że model matematyczny procesu z dobrą dokładnością opisuje zjawiska zachodzące w komercyjnych modułach membranowych. Uzyskuje się dobrą zgodność jakościową i ilościową modelu z obiektem. Nieco większe rozbieżności wyników badań z wynikami obliczeń stwierdzono dla skrajnych przypadków, tj. niskich, uzyskiwanych w badaniach, natężeń przepływu retentatu lub permeatu. W tych przypadkach, najprawdopodobniej rozbieżności te wynikają z czułości stosowanych przyrządów pomiarowych. Natomiast w przypadku modułu CO-C05 dodatkowym źródłem błędów może być pojawianie się ciśnienia po stronie permeatu dla wyższych wartości ciśnienia zasilania. Ze względu na fakt, że jednym z podstawowych założeń weryfikowanego modelu jest swobodny odpływ permeatu, dodatkowe rozbieżności pomiędzy wynikami doświadczalnymi a symulacjami mogą być spowodowane niepełną adekwatnością modelu do faktycznie zachodzących w module zjawisk hydrodynamicznych i transportowych. Rozbieżności modelu z obiektem nie przekraczają jednak kilku, maksymalnie kilkun-

stu procent. Opracowany model matematyczny może więc być z powodzeniem stosowany do obliczeń projektowych i symulacyjnych procesu zateżenia metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń drogą separacji membranowej.



Rys. 6. Porównanie wyników obliczeń symulacyjnych z wynikami badań eksperymentalnych dla pojedynczych modułów membranowych CO-C05 i UMS-A5 firmy UBE

Fig. 6. Comparison of simulations with experimental results for single CO-C05 and UMS-A5 membrane modules

WNIOSKI

- Wykonano doświadczalne badania membranowego procesu zateżenia 0,3% obj. metanu w mieszaninie z azotem w szerokim zakresie parametrów ruchowych w komercyjnych modułach firmy UBE. Stwierdzono m.in., że w module CO-C05 uzyskano maksymalną krotność wzbogacenia równą 1,5, ale stopień odzysku nie przekracza wówczas 30%–40%. Z kolei w przypadku modułu UMS-A5 uzyskano krotność wzbogacenia i stopień odzysku, wynoszące odpowiednio 1,4 i 60%.
- Uzyskano dwukrotny wzrost stężenia metanu przy około 40% stopniu odzysku w przypadku zastosowania kaskady czterech szeregowo połączonych modułów membranowych UMS-A5. Koncentracja metanu na poziomie 0,6% w powietrzu wentylacyjnym umożliwia jego gospodarcze wykorzystanie.

- Wykonano obliczenia weryfikacyjne modelu matematycznego procesu permeacji. Uzyskano dobrą zgodność modelu z wynikami doświadczeń.
- W wyniku przeprowadzonych badań dopracowano narzędzia oraz zgromadzono dane doświadczalne i obliczeniowe, które będą pomocne przy planowaniu dalszych, teoretycznych i doświadczalnych badań procesu zateżania metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego emitowanego z szybów kopalń węglowych.
- Zastosowanie separacji membranowej do zateżania powietrza wentylacyjnego w metan wymaga opracowania bardziej selektywnych materiałów.

OZNACZENIA – SYMBOLS

| | |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| F | – natężenie przepływu gazu, kmol h^{-1} gas flow rate |
| K | – krotność wzbogacenia enrichment |
| p | – ciśnienie, bar(a) pressure |
| S | – stopień odzysku, % recovery |
| x | – udział objętościowy składnika po stronie zasilania, % obj. volume fraction on the feed side |
| y | – udział objętościowy składnika po stronie permeatu lub retentatu, % obj. volume fraction on the permeate or retentate side |

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSSCRIPTS

| | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P | – permeat permeate |
| Prod | – produkt (strumień wzbogacony w CH_4) product (stream enriched in CH_4) |
| R | – retentat retentate |
| Z | – zasilanie feed |

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Jureczka J., 2017. Kopalnie węgla kamiennego i... metanu? Doświadczenia ze szczelinowania pokładów węgla. II Konferencja techniczna METAN KOPALNIANY Szanse i Zagrożenia, 08.02.2017 r. Katowice, www.pgi.gov.pl <https://www.pgi.gov.pl/docman/aktualnosci-2017/4595-metan-kopalniany-janusz-jureczka/file.html>, dostęp: 20.09.2017 r.
- [2] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011. Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym. *Przem. Chem.*, 90/10, 1917-1923.
- [3] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna*, 11 (Zeszyt 2), 69-83, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE112/08-nawrat-gatnar.pdf>.

- [4] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238, 78-85. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.039.
- [5] Kucharczyk B., Tylus W., 2010. Usuwanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń przez utlenianie na monolitycznych katalizatorach palladowych. *Przem. Chem.*, 89/4, 448-452.
- [6] Stasińska B., 2009. Ograniczenie emisji metanu z kopalń węglowych poprzez katalityczne oczyszczanie powietrza wentylacyjnego. *Polityka Energetyczna*, 12 (Zeszyt 2/1), 123-132, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE122/08-stasinska.pdf>.
- [7] Kowalik S., Gajdowska M., 2010. Utylizacja metanu z kopalń węgla kamiennego redukcją zagrożeń dla środowiska naturalnego. *Górnictwo i Geologia*, 5 (Zeszyt 2), 105-113, http://www.polsl.pl/Wydzialy/RG/Wydawnictwa/Documents/kwartal/5_2_10.pdf.
- [8] Poshusta J., Tuan V., Pape E., Noble R., Falconer J., 2000. Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membrane. *AIChE Journal*, 46, 779-789. DOI: 10.1002/aic.690460412.
- [9] Warmuziński K., Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2016. Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*, 20, 117-125, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-20-2016.pdf>.
- [10] Tańczyk M., Warmuziński K., Janusz-Cygan A., Jaschik M., 2011. Investigation of membrane performance in the separation of carbon dioxide. *Chem. Process Eng.*, 32, (4), 291-298. DOI: 10.2478/v10176-011-0023-5.

MANFRED JASCHIK, MAREK TAŃCZYK, ARTUR WOJDYŁA, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ELŻBIETA SOŁTYS

THE ENRICHMENT OF VENTILATION AIR METHANE BY MEMBRANE SEPARATION

The removal of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. The basic aim of this study was to analyze the possibility of using existing commercial membrane modules in the recovery of VAM.

Experimental investigations concerning CH₄ removal from CH₄/N₂ mixtures were performed in a laboratory membrane installation shown in Fig. 1. Experimental tests were carried out in two hollow-fibre commercial modules (CO-C05 and UMS-A5), provided by UBE. Extensive experimental studies on the separation of a binary gas mixture containing 0.3 vol.% CH₄ in N₂ were done. The results are presented in Fig. 2-3. It is found that in the CO-C05 module it is possible to increase the concentration of methane about 1.5 times, but the recovery (Eq.2) does not exceed 30%-40%. On the other hand, in the case of the UMS-A5 module the enrichment (Eq.1) and recovery of 1.4 and 60%, respectively were obtained.

Since no satisfactory rise of CH₄ concentration in the product was observed in a single-step installation, a multi-step membrane system with the UMS-A5 module was investigated. The results are presented in Table 1 and Fig. 4-5. By using a cascade of four UMS-A5 membrane modules connected in series, the methane concentration can be doubled at 40% recovery.

The experimental data presented in this work were used as a basis for the verification of the gas permeation model developed in the Institute. Good qualitative and quantitative agreement between the experiments and the model is found. Thus, the model can be used in both the design and optimization of the enrichment of lean methane-nitrogen mixtures.

Received: 16.10.2017

Accepted: 13.11.2017

ANDRZEJ BURGHARDT

TEORIA DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ W OŚRODKACH PŁYNNYCH

CZĘŚĆ II. ZASTOSOWANIE KONSTITUTYWNYCH RÓWNAŃ DYFUZJI WIELOSKŁADNIKOWEJ

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

Konstitutywne równania dyfuzji wieloskładnikowej wyprowadzone w części pierwszej opracowania [1] w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji mogą być stosowane do dowolnych mieszanin izotropowych, takich jak gazy pod niskim i wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma. Dlatego w tej części (drugiej) opracowania przedstawiono przykłady zastosowań zależności teoretycznych wyprowadzonych w części pierwszej do izotropowych układów płynnych wymienionych powyżej.

Słowa kluczowe: mechaniczna teoria dyfuzji, równania konstitutywne, siły napędowe dyfuzji

The constitutive equations of multicomponent diffusion derived in the first part of the study [1] basing of the mechanical theory of diffusion are applicable to any isotropic fluid mixture like gases under low and high pressure, liquids, electrolyte and polymeric solutions as well as plasma. Therefore in this (second) part of the study examples of application of the theoretical expressions derived in the first part are presented with respect to the fluid systems mentioned above.

Keywords: mechanical theory of diffusion, constitutive equations, driving forces of diffusion

1. WPROWADZENIE

W pierwszej części opracowania pt. „Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych” [1] przedstawiono analizę i porównanie metod wyprowadzania konstitutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej wykorzystujących podstawy i postulaty jednej z następujących teorii: kinetycznej teorii gazów (mechaniki statystycznej), termodynamiki procesów nieodwracalnych (termodynamiki nierównowagowej) i teorii mieszanin zwanej również mechaniczną teorią dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych. Ponieważ ostatnia z teorii

bazująca na zasadzie zachowania pędu składnika dyfundującego charakteryzuje się jasno sprecyzowanymi podstawami i założeniami jak i przejrzystą metodyką rozwiązywania problemów z zakresu dyfuzji, przedstawiono kompletne i szczegółowe wyprowadzenie konstytutywnych równań dyfuzji wieloskładnikowej przy wykorzystaniu tej teorii.

Podstawę rozważań w tej teorii stanowi zasada zachowania pędu składnika dyfundującego o prędkości translacji będącej uśrednioną wartością funkcji rozkładu prędkości molekularnych składnika w mieszaninie przepływającej ze średnią masową prędkością, jak i wynikająca z niego uogólniona siła napędowa definiująca dyfuzję stężeniową i dyfuzję termiczną, jak również oddziaływanie różnych sił masowych na składniki (dyfuzja wymuszona) oraz sprzężenie między strumieniem dyfuzji a tensorem naprężeń ścinających. W wyniku połączenia zależności określających wewnętrzną siłę oddziałującą na składnik i przez wszystkie inne składniki mieszaniny z uogólnioną siłą napędową dyfuzji uzyskuje się w prosty sposób uogólnione równanie dyfuzji w sformułowaniu Maxwella-Stefana oraz Ficka-Onsagera wzajemnie przekształcalnych przy wykorzystaniu metod algebry liniowej.

Wyprowadzona alternatywna postać uogólnionej siły napędowej dyfuzji pozwala na wyciągnięcie ciekawych wniosków charakteryzujących proces dyfuzji wieloskładnikowej. Wynika z niej, iż dyfuzja ciśnieniowa może zachodzić jedynie w układach, w których masowe, parcjalne objętości właściwe składników są różne. Podobnie wskazuje wyraźnie, iż dyfuzja wymuszona możliwa jest jedynie wówczas, gdy właściwe siły masowe oddziałujące na składniki są różne. W związku z tym siły grawitacyjne i odśrodkowe nie generują dyfuzji w sposób bezpośredni.

W zależności od badanego systemu i jego właściwości fizycznych stosowane są różne wartości uśrednionych prędkości mieszaniny (masowa, objętościowa czy molowa).

Wyprowadzona uogólniona zależność między centrowaną prędkością mieszaniny a parametrem zależnym od właściwości fizycznych układu pozwoliła na jednoznaczne zdefiniowanie uogólnionych prędkości i strumieni dyfuzyjnych wprowadzonych do równania Maxwella-Stefana.

Uzyskane w oparciu o mechaniczną teorię dyfuzji wieloskładnikowej równania dyfuzji mogą być stosowane do dowolnej, izotropowej mieszaniny płynnej, jak gazy pod wysokim ciśnieniem, ciecze, roztwory elektrolitów i polimerów oraz plazma.

Dlatego w niniejszej części opracowania przedstawiono przykłady zastosowań zależności teoretycznych wprowadzonych w części pierwszej w układach wymienionych wyżej.

2. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ RÓWNAŃ DYFUZJI

2.1. SIŁY MASOWE

Zazwyczaj uwzględniane siły masowe w bilansach pędu to grawitacja, siła odśrodkowa i siła wywierana przez pole elektryczne \mathbf{E} na naładowaną elektrycznie cząstkę o ładunku z_i [2]. Oprócz wspomnianych wyżej mechanizmów transportu masy, zazwyczaj rozpatrywanych w termodynamice nierównowagowej, istnieją jeszcze inne siły masowe, które okazały się znaczące w specjalnych przypadkach. Bird i wsp. [2] omawia przykład siły masowej działającej na naładowaną cząstkę poruszającą się w polu elektrycznym lub magnetycznym, włączając siły elektrycznej i magnetycznej indukcji wynikające z relacji Lorentza. Uwzględnienie tych sił prowadzi do następującej sumy sił masowych:

$$\sum_{\alpha} \mathbf{f}_{i\alpha} = \mathbf{g} + \omega^2 \mathbf{r} + \frac{z_i}{M_i} F \left[\mathbf{E} + (\mathbf{v}_{is} \times \mathbf{B}) \right] + \frac{1}{M_i} \left\{ \chi_i^{\text{el}} (\mathbf{E} \cdot \nabla \mathbf{E}) + \chi_i^{\text{mag}} (\mathbf{B} \cdot \nabla \mathbf{B}) \right\} \quad (2.1)$$

gdzie \mathbf{B} jest indukcją magnetyczną, a χ_i^{el} i χ_i^{mag} są elektryczną i magnetyczną podatnością składnika. Podatność to stosunek natężenia pola elektrycznego i magnetycznego do siły wywieranej na cząsteczkę przez te pola, F - stała Faradaya. Siły tego rodzaju odgrywają ważną rolę np. w spektrometrii, dynamice plazmy [4, 5] dielektroforezie czy magnetoforezie, metodach eksperymentalnych stosowanych w biologii, nauce o materiałach łącznie z nanotechnologią.

Większość tych sił ma charakter nieliniowy, a zatem nie są ściśle zgodne z formalizmem termodynamiki procesów nieodwracalnych [6]. Problem ten nie występuje w mechanicznej teorii dyfuzji, gdzie włączanie różnego rodzaju fizycznie zdefiniowanych sił jest teoretycznie uzasadnione; chociaż przekształcenie tych zależności do struktury GFO nie jest dla wszystkich przypadków możliwe.

Nie wszystkie z tych sił generują w sposób bezpośredni dyfuzję wymuszoną (Patrz Równ. (2.71) [1]), niemniej wpływając na przepływ mieszaniny powodują powstanie gradientu ciśnienia i dywergencję tensora naprężeń, które tworzą siły napędowe dyfuzji. Jak bowiem wynika z równania (2.71) [1]), grawitacja \mathbf{g} i siła odśrodkowa $(\omega^2 \mathbf{r})$ nie wpływają bezpośrednio na dyfuzję, ponieważ siły te są identyczne dla wszystkich składników i w zależnościach równania (2.71) [1]) ulegają zerowaniu jako siły napędowe.

Reasumując, wszystkie fizycznie uzasadnione siły masowe mogą być wprowadzone do struktury mechanicznego continuum dyfuzji wieloskładnikowej.

2.2. RÓWNOWAGA MECHANICZNA

Wyprowadzone wyrażenia definiujące siłę napędową \mathbf{d}_i są bardzo ogólne i nie wszystkie ich człony są zawsze istotne. W rzeczywistości prowadzi to do

uzasadnionych uproszczeń w wielu praktycznych sytuacjach. Na przykład w mechanicznym stanie stacjonarnym, gdy substancja nie doznaje przyspieszenia ($\mathbf{a}_i = 0$, Równ. 2.18 [1]). Wówczas, przy dodatkowym założeniu $\varepsilon_i = 0$ równanie (2.73 [1]) przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ = & -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{CRT} \left[(\Phi_i - \omega_i) \nabla P - (\nabla \boldsymbol{\tau}_i^t - \omega_i \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j \mathbf{f}_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

Analiza rzędu wielkości członów w wyrażeniu definiującym dyfuzję (Równ. 2.18 [1]) przeprowadzona przez Whitakera [7] i Bearmana [8] wykazuje, że wpływ przyspieszenia składnika \mathbf{a}_i jest prawie zawsze zanedbywalnie mały tak dla gazów jak i cieczy, za wyjątkiem przypadków szybko oscylujących pól elektrycznych [9].

Ponadto, ponieważ w przypadku równowagi mechanicznej $\rho_i \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = 0$, również dodatkowe człony w równaniu (2.2) mogą być pominięte w wyniku zastosowania równania bilansu pędu mieszaniny (2.25 [1]), dając w rezultacie:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ = & -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{CRT} \left(\Phi_i \nabla P - \nabla \boldsymbol{\tau}_i^t - \sum_{\alpha} \rho_i \mathbf{f}_{i\alpha} \right) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Równanie to mogło być również bezpośrednio otrzymane z relacji (2.72 [1]). Z drugiej strony te dodatkowe człony mogą być również zachowane, co jest zwykle praktykowane, ponieważ przy powyższych założeniach sumują się do zera; wynika to z równania bilansu pędu mieszaniny (Równ. 2.25 [1]) dla tych warunków:

$$\nabla P = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}^t + \sum_{\alpha} \sum_{j=1}^n \mathbf{f}_{j\alpha} \quad (2.4)$$

Jeśli dodatkowo do założenia zerowej wartości przyspieszenia znikają gradienty prędkości, a więc również tensor naprężeń [8, 9] dla przypadku mechanicznej równowagi, (jak np. w wirówce, gdzie mieszanina płynu podlega rotacji ciała sztywnego), wówczas z równania (2.2) wynika zależność:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -x_i \nabla \ln a_i - \frac{1}{\text{CRT}} \left[(\Phi_i - \omega_i) \nabla P - \sum_{\alpha} \left(\rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Jest to najczęściej przedstawiana postać równania definiującego dyfuzję wieloskładnikową wynikającego z Termodynamiki Procesów Nieodwracalnych [2, 10]. Dla tych warunków oczywiście bilans pędu w stanie równowagi jest

$$\nabla P = \sum_{\alpha} \sum_j \rho_j f_{j\alpha} \quad (2.6)$$

2.3. GAZY I PLAZMA

Stosując dla mieszaniny gazowej równanie (2.70 [1]), określające siłę napędową dyfuzji, przy wykorzystaniu wzorów (2.48 i 2.49 [1]) na tensor naprężeń oraz założeniu $\lambda_i = 0$ dla gazów, otrzymujemy równanie:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \nabla \ln T \\ &= -\frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \omega_i \nabla P - (\eta_i - \omega_i \eta) \left(\nabla^2 v + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot v) \right) - \sum_{\alpha} \left(\rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

które posiada postać przedstawioną w teorii Grada i Zhdanova [11, 12, 13].

Przy zaniedbaniu członów określających naprężenia, to znaczy dla mechanicznej równowagi, ma ono postać:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \sum_{j=1}^n x_i x_j \alpha_{ij} \nabla \ln T = -\frac{1}{P} \left[\nabla p_i - \omega_i \nabla P - \sum_{\alpha} \left(\rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} \right) \right] \quad (2.8)$$

która jest identyczna z wyrażeniem wynikającym z teorii kinetycznej gazów [14].

Wyższego rzędu aproksymacje funkcji rozkładu prędkości molekularnej Chapmana-Cowlinga są konieczne, aby przewidzieć dyfuzję generowaną naprężeniami [15].

Dla przypadku izotermicznego i wykorzystaniu równania (2.6) otrzymujemy:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\frac{1}{P} \left(\nabla p_i - \sum_{\alpha} \rho_i f_{i\alpha} \right) \quad (2.9)$$

Równania te mogą być również zastosowane do plazmy [4, 5]. Np. stosując zależności określające siły masowe z równania (2.1) i uwzględniając jedynie siły elektryczne i magnetyczne przy założeniu wartości elektrycznej i magnetycznej podatności równe zero, równanie powyższe można zapisać następująco:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\frac{1}{P} [\nabla p_i - C_i z_i F (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{is} \times \mathbf{B})] \quad (2.10)$$

W dalszym ciągu, przy eliminacji obydwu zewnętrznych pól, równanie (2.10) redukuje się do klasycznego równania Maxwella-Stefana [7]:

$$\sum_{j=1}^n \frac{p_i p_j}{P \mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -\nabla p_i \quad (2.11)$$

2.4. ROZTWORY ELEKTROLITÓW

Dla pola elektrycznego o natężeniu $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ (Φ – potencjał pola) siła masowa działająca na składnik i jest $f_{i\alpha} = \frac{-z_i F \nabla\Phi}{M_i}$, zatem:

$$\rho_i f_{i\alpha} - \omega_i \sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} = -C_i z_i F \nabla\Phi \quad (2.12)$$

ponieważ $\frac{\rho_i}{M_i} = C_i$, a suma:

$$\sum_{j=1}^n \rho_j f_{j\alpha} = -F \nabla\Phi \sum_{j=1}^n C_j z_j = 0 \quad (2.13)$$

ze względu na warunki elektrycznej neutralności roztworu $\sum_{j=1}^n C_j z_j = 0$, która jest powszechnie zakładana, za wyjątkiem sąsiedztwa naładowanych powierzchni (elektrod).

Jeśli jednak istnieją takie siły jak grawitacja czy siła odśrodkowa, to $\nabla P \neq 0$ (Równ. 2.6) i równanie GMS dla elektrolitów jest:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (v_{is} - v_{js}) + \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} \left(\frac{D_i^T}{\rho_i} - \frac{D_j^T}{\rho_j} \right) \nabla \ln T \\ &= -\frac{1}{\text{CRT}} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P + z_i C_i F \nabla \Phi \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

a dla przypadku izotermicznego, wyrażone przez strumień całkowity N_i :

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j) = -\frac{1}{\text{CRT}} \left[C_i \nabla_{T,P} \mu_i + (\Phi_i - \omega_i) \nabla P + z_i C_i F \nabla \Phi \right] \quad (2.15)$$

Dla roztworów rozcieńczonych, $x_n \rightarrow 1$ dla rozpuszczalnika, a $x_i \rightarrow 0$ dla pozostałych składników, oraz w nieobecności innych sił masowych prócz pola elektrycznego otrzymujemy

$$N_i = -\frac{\mathcal{D}_{in}}{RT} (C_i \nabla_{T,P} \mu_i + z_i C_i F \nabla \Phi) + x_i N_n \quad (2.16)$$

2.5. DYFUZJA POLIMERÓW WYWOŁANA GRADIENTEM NAPRĘŻEŃ

Mimo iż klasyczna termodynamika procesów nieodwracalnych nie dopuszcza relacji strumień – siła napędowa pomiędzy strumieniem dyfuzji a naprężeniem lepkościowym (zasada Curie), zjawisko to zostało zaobserwowane eksperymentalnie w roztworach polimerów [16] i wyjaśnienie tego zjawiska jest zawarte w rozszerzonej nierównowagowej termodynamice [17], jak i w bardziej aktualnej teorii kinetycznej [3], prezentującej sformułowanie równań dyfuzji.

Aby zilustrować dyfuzję wywołaną gradientem naprężeń lepkościowych rozpatrzmy przypadek izotermicznej mieszaniny dwuskładnikowej – polimer 1 w rozpuszczalniku 2 w nieobecności sił zewnętrznych, jak również gradientu ciśnienia.

Ilustracją tego przepływu może być przepływ Couette’a w wiskozymetrze płyta-stożek w warunkach mechanicznej równowagi, ale w obecności naprężeń lepkościowych.

Stąd z równań (2.69 i 2.64 [1]) strumień dyfuzyjny polimeru w stosunku do średniej prędkości molowej jest:

$$J_1 = -\frac{\mathcal{D}_{12}}{RT} (C_i \nabla_{T,P} \mu_i - \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t) \quad (2.17)$$

z której wyraźnie wynika sprzężenie pomiędzy dywergencją parcjalnego tensora naprężeń i strumieniem dyfuzyjnym polimeru. W równaniu tym $\boldsymbol{\tau}_i^t$ jest parcjalnemu naprężeniem ścinającym polimeru. W przypadku mieszaniny idealnej równanie:

$$\mathbf{J}_1 = -\mathcal{D}_{12} \nabla C_i + \frac{\mathcal{D}_{12}}{RT} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_i^t \quad (2.18)$$

pozwała na wyciągnięcie wniosku, iż niejednolite naprężenie ścinające będzie wywoływać strumień dyfuzyjny, lub w stanie stacjonarnym, gdy strumień dyfuzji jest równy zero w systemie zamkniętym, gradient koncentracji polimeru (jak np. w viskozymetrze rotacyjnym [16]).

Należy jednak zaznaczyć, iż pełne wyjaśnienie ilościowe zjawiska dyfuzji polimerów indukowanej dywergencją tensora naprężeń stanowi nadal cel obecnych badań. Jest to bowiem problem nie tylko o znaczeniu teoretycznym, ale również praktycznym w chromatografii i rozdzielaniu białek i DNA.

2.6. SEDYMENTACJA I WIROWANIE

Rozpatrzmy ogólny przypadek sedymentacji w obecności pól grawitacji i siły odśrodkowej oraz pola elektrycznego [6, 18, 19].

Człon określający naprężenia ścinające ulega zerowaniu, ze względu na rotację układu jako ciała sztywnego [2]. Z równania (2.71 [1]) wynika, że siła grawitacji i siła odśrodkowa nie wywołują dyfuzyjnej segregacji. Jednak siły te powodują powstanie gradientu ciśnienia, jak wynika z równania (2.6) dla mieszaniny, który dla rozpatrywanego przypadku jest równy:

$$\nabla P = \rho \mathbf{g} + \rho \omega^2 \mathbf{r} \quad (2.19)$$

a zatem generują segregację, jako wynik dyfuzji ciśnieniowej. W równaniu bilansu pędu mieszaniny siły pola elektrycznego znikają ze względu na elektroneutralność układu. Stosując zależność (2.19) w równaniu (2.71 [1]), aby zastąpić gradient ciśnienia zgodnie z równowagą mechaniczną dla rozpatrywanego przypadku, otrzymujemy:

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{\mathcal{D}_{ij}} (\mathbf{v}_{is} - \mathbf{v}_{js}) = -x_i \cdot \nabla \ln a_i - \frac{\rho}{CRT} \left\{ \sum_{j=1}^n \omega_i \omega_j \left[(\tilde{v}_{is} - \tilde{v}_{js}) (\rho \mathbf{g} + \rho \omega^2 \mathbf{r}) + F \nabla \Phi \left(\frac{z_i}{M_i} - \frac{z_j}{M_j} \right) \right] \right\} \quad (2.20)$$

Jak wynika ze wzoru (2.20), separacja składników mieszaniny w wyniku wirowania jest spowodowana silnym gradientem ciśnienia wytworzonym przez siłę odśrodkową.

2.7. DYFUZJA I REAKCJA CHEMICZNA W POROWATYM ZIARNIE KATALIZATORA

Założmy, iż w ziarnie katalizatora zachodzi R liniowo niezależnych reakcji chemicznych określonych przez następujące równania stechiometryczne:

$$\sum_{r=1}^R v_{ri} \cdot A_i = 0 \quad r = 1, 2, \dots, R\text{-reakcji}, \quad n = 1, 2, \dots, n\text{-składników } i \quad (2.21)$$

Bilans masy składnika i w ziarnie, wiążący transport masy na drodze dyfuzji i reakcje chemiczne, przedstawia się następująco:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.22)$$

Do rozwiązania powyższych równań konieczna jest znajomość relacji uzależniających gęstość strumienia dyfuzyjnego J_i oraz szybkości reakcji r_r od zmiennych stanu, to jest składu mieszaniny, temperatury i ciśnienia.

Proces dyfuzji w płynach mieszanin wieloskładnikowych opisywany jest zazwyczaj za pomocą jednego z dwóch alternatywnych sformułowań – uogólnionego równania Ficka-Onsagera lub uogólnionego równania Maxwella-Stefana.

Równanie dyfuzji Ficka-Onsagera jest:

$$J_i = -C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} d_j \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.23)$$

Współczynniki dyfuzji Ficka-Onsagera dla mieszaniny wieloskładnikowej są elementami macierzy odwrotnej do $[B]$, której elementy dane są zależnościami:

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathcal{D}_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}} \quad (2.24)$$

$$B_{ij} = x_i \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{in}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{ij}} \right) \quad j, i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.25)$$

i zależą od binarnych współczynników dyfuzji Maxwella-Stefana \mathcal{D}_{ij} .

Podstawienie zależności (2.23) do (2.22) prowadzi do zbioru równań różniczkowych w postaci:

$$-\nabla \cdot \left(C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} d_j \right) = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.26)$$

W porach ziaren większości katalizatorów ma miejsce jedynie dyfuzja stężeniowa przy braku dyfuzji ciśnieniowej i wymuszonej oraz pominięciu wpływu lepkościowych naprężeń ścinających w płynie na strumień dyfuzji, stąd (patrz równ. 2.73 [1])

$$\mathbf{d}_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i = x_i \nabla \ln a_i \quad (2.27)$$

gdzie a_i jest aktywnością stężeniową składnika

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (2.28)$$

Wprowadzając zależność (2.27) do (2.26) otrzymujemy ogólną formę równania dyfuzji i reakcji chemicznej w porach ziarna w sformułowaniu Ficka-Onsagera:

$$\nabla \cdot \left(C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} x_j \nabla \ln a_j \right) + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.29)$$

Równanie to dla idealnych mieszanin gazowych oraz przy założeniu słabej zmienności C i D_{ij}^{ef} redukuje się do postaci:

$$C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} \nabla^2 x_j + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad (2.30)$$

Dla sferycznej symetrii ziarna otrzymujemy zbiór równań różniczkowych drugiego rzędu:

$$C \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{ef} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dx_j}{dr} \right) + \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.31)$$

o warunkach brzegowych:

$$\text{dla } r = R, \quad x_j = x_{jz} \quad \text{dla } j = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2.32)$$

$$\text{dla } r = 0, \quad \frac{dx_j}{dr} = 0$$

Rozwiązania zbioru równań (2.31) określają profile stężeń składników w ziarnie $x_i = x_i(r)$, które są następnie wykorzystywane do obliczania strumieni dyfuzyjnych \mathbf{J}_i . D_{ij}^{ef} jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji w porach ziaren katalizatora określonym zależnością:

$$D_{ij}^{ef} = \frac{D_{ij} \varepsilon}{\kappa} \quad (2.33)$$

gdzie ε to porowatość ziarna, a κ współczynnik krętości porów.

Stosując sformułowanie równań dyfuzji Maxwella-Stefana przy uwzględnieniu jedynie dyfuzji stężeniowej (jak w poprzednim przypadku) otrzymujemy dla procesu izotermicznego:

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{C \mathcal{D}_{ij}^{ef}} (x_j J_i - x_i J_j) = -x_i \nabla \ln a_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.34)$$

wraz z równaniem bilansu masy składnika i:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.35)$$

Równanie (2.34) może być przedstawione w postaci:

$$-x_i \nabla \ln a_i = \sum_{j=1}^n H_{ij} J_j \quad (2.36)$$

gdzie elementy H_{ij} zdefiniowane są następująco:

$$H_{ij} = -\frac{x_i}{C \mathcal{D}_{ij}^{ef}} \quad (2.37)$$

$$H_{ii} = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{\mathcal{D}_{ik}^{ef}} \quad (2.38)$$

Otrzymujemy zatem następujący zbiór równań różniczkowych:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.39)$$

$$x_i \nabla \ln a_i = -\sum_{j=1}^n H_{ij} J_j \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.40)$$

w których niewiadomymi funkcjami są strumienie J_i i stężenia x_i .

Dla idealnych mieszanin gazowych równania te przekształcają się do postaci:

$$\nabla \cdot J_i = \sum_{r=1}^R v_{ri} r_r \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.41)$$

$$\nabla x_i = -\sum_{j=1}^n H_{ij} \mathbf{J}_j \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.42)$$

a dla ziarna o sferycznej symetrii:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \mathbf{J}_i) = \sum_{r=1}^R v_{ri} \cdot r_r \quad (2.43)$$

$$\frac{dx_i}{dr} = -\sum_{j=1}^n H_{ij} \mathbf{J}_j \quad (2.44)$$

o warunkach brzegowych:

$$\text{dla} \quad r = R, \quad x_i = x_{iz} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.45)$$

$$\text{dla} \quad r = 0, \quad \mathbf{J}_i = 0$$

Otrzymujemy zatem zbiór równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu, których rozwiązania określają profile stężeń i strumieni w ziarnie katalizatora.

Reasumując, w sformułowaniu Ficka-Onsagera proces dyfuzji i reakcji chemicznej w ziarnie katalizatora opisany jest przez układ $(n-1)$ równań różniczkowych zwyczajnych drugiego rzędu, natomiast w sformułowaniach Maxwella-Stefana przez $2n$ równań różniczkowych zwyczajnych pierwszego rzędu. Wskazywałoby to na fakt, iż nakład obliczeniowy rozwiązania układu pierwszego jest około dwukrotnie mniejszy niż drugiego.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że metody całkowania równań rzędu drugiego transformują zazwyczaj taki układ do zbioru równań rzędu pierwszego. Ponadto, aby uwzględnić zmienność macierzy D_{ij}^{ef} w trakcie całkowania pierwszego układu, konieczne jest wyznaczanie odwrotności macierzy B_{ij} na każdym kroku całkowania.

Należy również podkreślić, iż dla wyznaczenia współczynnika efektywności ziarna katalizatora muszą być obliczone wartości strumieni składnika dyfundującego na zewnętrznej powierzchni ziarna katalizatora. Wielkości te, w przypadku sformułowania Ficka-Onsagera, obliczane są w oparciu o uzyskane w wyniku całkowania rozkłady stężeń $x_i(r)$, natomiast całkowanie równań Maxwella-Stefana prowadzi bezpośrednio do wartości tych równań.

Stąd wybór sformułowania równań opisujących proces dyfuzji i reakcji chemicznych w ziarnie katalizatora zależy przede wszystkim od rodzaju badanego systemu, jego warunków i własności fizykochemicznych.

OZNACZENIA – SYMBOLS

| | |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a_i | – aktywność składnika i activity of component i |
| a_i | – przyspieszenie składnika i , m s^{-2} acceleration of component i |
| B | – indukcja magnetyczna, $\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$ magnetic induction |
| C | – gęstość molowa mieszaniny, kmol m^{-3} mixture molar density |
| C_i | – gęstość molowa składnika i , kmol m^{-3} molar density of component i |
| d_i | – siła napędowa dyfuzji składnika i , m^{-1} diffusion driving force of component i |
| \mathcal{D}_{ij} | – binarny współczynnik dyfuzji Maxwella, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ Maxwell binary diffusion coefficient |
| D_{ij} | – wieloskładnikowy współczynnik dyfuzji, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ multicomponent diffusion coefficient |
| D_i^T | – wieloskładnikowy termiczny współczynnik dyfuzji, $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ multicomponent thermal diffusion coefficient |
| E | – pole elektryczne, $-\nabla\Phi$, V m^{-1} electric field |
| F | – stała Faradaya, 96485 C mol^{-1} Faraday constant |
| f_{ia} | – siła masowa rodzaju α na jednostkę masy składnika i , N kg^{-1} body force of type α per unit mass of component i |
| g | – przyspieszenie grawitacyjne gravitational acceleration |
| J_i | – dyfuzyjny strumień molowy składnika i w odniesieniu do prędkości średniej molowej, $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ diffusive molar flux of species i with respect to molar average velocity |
| M_i | – masa molowa składnika i , kg mol^{-1} molar mass of component i |
| N_i | – całkowity strumień składnika i , $\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ absolute flux of component i |
| P | – ciśnienie, N m^{-2} pressure |
| p_i | – ciśnienie cząstkowe składnika i , N m^{-2} partial pressure of component i |
| r | – wektor pozycji, m position vector |
| r_r | – szybkość reakcji, $\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ reaction rate |
| R | – stała gazowa, $\text{J kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ gas constant |
| T | – temperatura, K temperature |
| \tilde{v}_i | – parcjalna specyficzna objętość składnika i , $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ |

| | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | partial specific volume of component i |
| v_{is} | – uśredniona prędkość składnika i po rozkładzie prędkości, m s^{-1} averaged velocity of component i over the velocity distribution |
| x_i | – udział molowy mole fraction |
| z_i | – ładunek składnika i charge number of component i |

LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

| | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| γ_i | – współczynnik aktywności składnika i activity coefficient of component i |
| η | – współczynnik lepkości mieszaniny, Pa s mixture viscosity coefficient |
| η_i | – parcjalny współczynnik lepkości składnika i , Pa s partial viscosity coefficient of component i |
| κ | – współczynnik krętości tortuosity factor |
| λ_i | – lepkość dylatacyjna, Pa s dilatational viscosity |
| μ_i | – potencjał chemiczny, J kmol^{-1} chemical potential |
| ρ_i | – parcjalna gęstość masowa składnika i , kg m^{-3} partial mass density of component i |
| τ_i | – parcjalny molekularny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} partial molecular shear stress tensor of component i |
| τ_i^t | – całkowity parcjalny tensor naprężeń ścinających składnika i , N m^{-2} total partial shear stress tensor of component i |
| Φ | – potencjał pola elektrycznego, V electric field potential |
| Φ_i | – udział objętościowy składnika i volume fraction of component i |
| ω | – prędkość kątowa wirowania, radian s^{-1} angular velocity of rotation |
| ω_i | – udział masowy składnika i mass fraction of component i |
| χ_i^{el} | – elektryczna podatność składnika i electric susceptibility of component i |
| χ_i^{mag} | – magnetyczna podatność składnika i magnetic susceptibility of component i |

INDEKSY DOLNE – SUBSCRIPTS

| | |
|-----------|-------------------------|
| i, j, k | – składnik component |
|-----------|-------------------------|

- T, P – przy stałej temperaturze i ciśnieniu
at constant temperature and pressure
- s – wielkość uśredniona po rozkładzie prędkości składnika
quantity averaged over the velocity distribution of the species
- α – rodzaj siły masowej
type of body force

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Burghardt A., 2016. Teoria dyfuzji wieloskładnikowej w ośrodkach płynnych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, 20, 17-61.
- [2]. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 2002. Transport phenomena. John Wiley, New York.
- [3]. Curtiss C.F., Bird R.B., 1996. Multicomponent diffusion in polymeric liquids. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 93, 7440-7445.
- [4]. Chen F.F., 1984. Introduction to plasma physics and controlled fusion. Vol. 1: Plasma physics. Plenum Press, New York.
- [5]. Zhdanov V.M., 2002. Transport processes in multicomponent plasma. Taylor and Francis, London.
- [6]. Yao, Y.L., 1981. Irreversible thermodynamics. Science Press, Beijing.
- [7]. Whitaker S., 1986. Transport processes with heterogeneous reactions. In: S. Whitaker, A.E. Casano (eds.), Concepts and Design of Chemical Reactors, Gordon and Breach, New York.
- [8]. Bearman R.J., 1959. On the linear phenomenological equations. II. The linear statistical mechanical theory. J. Chem. Phys., 31, 751-755.
- [9]. Fitts D.D., 1962. Nonequilibrium Thermodynamics. McGraw-Hill, New York.
- [10]. Merk H.J., 1959. The macroscopic equations for simultaneous heat and mass transfer in isotropic, continuous and closed systems. Appl. Sci. Res., A8, 73-99.
- [11]. Mason, E.A., Malinauskas A.P., Erans, R.B., 1967. Flow and diffusion of gases in porous media. J. Chem. Phys., 46, 3199-3216.
- [12]. Zhdanov V., Kagan Y., Sazykin A., 1962. Wpływ lepkościowego przenoszenia pędu na dyfuzję w rozrzedzonych mieszaninach gazów. Żurnal Eksperymentalnoi i Teoreticzeskiej Fiziki, 15, 596-602.
- [13]. Cunnigham R.E., Williams R.J.J., 1980. Diffusion in gases and porous media. Plenum Press, New York.
- [14]. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., 1964. Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New York.
- [15]. Annis B.K., 1971. Stress induced diffusion in monatomic gases and gas suspensions. Phys. Fluids, 14, 269-277.
- [16]. Agarwal U.S., Dutta A., Mashelkar R.A., 1994. Migration of macromolecules under flow the physical origin and engineering applications. Chem. Eng. Sci., 49, 1693-1717.
- [17]. Jou, D., Casas-Vázquez, J., Lebon, G., 2001. Extended irreversible thermodynamics. 3rd ed. Springer, Berlin.
- [18]. Deen, W.M., 1998. Analysis of transport phenomena. Oxford Univeristy Press, New York, (Chapter 11).
- [19]. Hsu, H.W., 1981. Separations by centrifugal phenomena. John Wiley and Sons. Inc., New York.

ANDRZEJ BURGHARDT

THEORY OF MULTICOMPONENT DIFFUSION IN FLUID SYSTEMS
PART II. APPLICATIONS OF THE CONSTITUTIVE EQUATIONS OF MULTICOMPONENT
DIFFUSION

The constitutive equations of multicomponent diffusion derived in the first part of the study [1] basing on the mechanical theory of diffusion are applicable to any isotropic fluid mixture, like gases under low and high pressure, liquids, electrolyte, polymeric solutions and plasma. Therefore in this second part of the study some examples of application of the theoretical expressions have been presented with respect to the fluid systems mentioned above.

The body forces normally considered in the momentum balance of a diffusing species are: the gravitational and centrifugal force and the force exerted by the electric field on a charged particle, which plays an important role in the spectrometry, plasma dynamics and electrophoresis [4, 5]. The sum of the body forces is presented by Eq. (2.1). Not all of these forces generate in an explicit way the forced diffusion (Eq. 2.71 [1]), nevertheless influencing the mixture flow lead to the rise of the pressure gradient and divergence of the stress tensor, which are components of the diffusion driving force. Similarly, the forced diffusion can take place only in those cases, when the specific body forces are different. The derived equations defining the diffusion driving force are very general and not all their terms are important in many practical situations. Analysis of the order of magnitude of the terms appearing in the expression defining diffusion (Eq. 2.18 [1]) performed by Whitaker [7] and Bearman [8] indicates that the effect of the acceleration of the diffusing species a_i can be neglected in the majority of practical diffusion processes, both for gases and liquids, except in the case of rapidly oscillating electric fields [9]. Moreover, because in the case of mechanical equilibrium additional terms can be omitted in Eq. (2.2), as a result of applying the mixture momentum balance (Eq. 2.25 [1]), leading finally to Eq. (2.3).

Eq. (2.70 [1]) which defines the diffusion driving force is usually used for gases. Grad and Zhdanov expressed the stress tensor by Eq. (2.48 [1]) and (2.49 [1]), presenting the generalized Maxwell-Stefan equations in the form (2.7). Further approximations of this equation lead finally to Eq. (2.9) which can be applied for plasma [4, 5] by taking into account only the electric and magnetic fields Eq. (2.10). In the electric field of electrolyte solutions the body force $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ (Φ - field potential) acting on the component is given by Eq. (2.12). However, if there appear such body forces like gravitation and centrifugal force, which generate the pressure gradient, the generalized Maxwell-Stefan equation for electrolyte solutions is given by Eq. (2.14).

Although, the classical thermodynamics of irreversible processes does not permit the relation flux-driving force between the diffusion flux and the viscous stress tensor (Curie's postulate) this phenomenon has been observed experimentally in polymeric solutions [16] and its explanation is now comprised in new editions of monographs about irreversible thermodynamics [17] as well as in more recent kinetic theory [3] which present the formulation of diffusion equations.

Exploiting equations (2.69 [1]) and (2.64 [1]) the diffusion flux of polymer with respect to the molar average velocity is given by Eq. (2.17) which clearly illustrates the coupling between the divergence of the shear stress tensor and polymer diffusion flux. However, it has to be stressed that full quantitative explanation of the phenomenon of polymer diffusion induced by the divergence of the shear stress tensor is still the goal of current research. This phenomenon is important not only from the theoretical point of view but it has also practical applications in chromatography and separation of proteins. Considering the general case of sedimentation caused by the gravitational, centrifugal and electric fields [18, 19, 6] it has been assumed that the term which determines the viscous stress tensor is equal to zero because of the rotation of the system as a rigid body [2]. But from Eq. (2.71 [1]) it results that the gravitational and centrifugal forces do not induce diffusion in an explicit way. However, these forces cause the rise of the

pressure gradient according to Eq. (2.6) of the mixture momentum balance, which for the case considered is given by (2.19) and so causes separation as a result of pressure diffusion. Introducing Eq. (2.19) into (2.71 [1]) in order to replace the pressure gradient according to the mechanical equilibrium one obtains Eq. (2.20). This expression indicates that the separation of mixture components is caused by a strong pressure gradient generated by the centrifugal force.

The process of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet is described by the set of differential mass balance (2.22).

In order to solve these differential equations one needs the dependences which express the diffusional mass flux J_i and the reaction rate as functions of the state variables i.e. mixture composition, temperature, and pressure. The process of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet is usually described by the one of the two alternative formulations – the generalized Fick-Onsager equations or the generalized equations of Maxwell-Stefan. The Fick-Onsager diffusion equation is given by (2.23).

The Fick-Onsager multicomponent diffusion coefficients are the elements of the reciprocal matrix $[B]$, the elements of which are given by the relations (2.24, 2.25).

As can be seen from the relations (2.24, 2.25) they depend on the binary Maxwell diffusion coefficients. Introducing (2.23) into (2.22) leads to a set of differential equations in the form (2.26). In the pores of the catalyst particle only a concentration diffusion is taking place at the absence of the pressure and forced diffusion as well as neglecting the effect of the viscous shear stress in the fluid on the diffusion flux (see Eq. 2.18 [1]). Therefore the driving force for this diffusion is Eq. (2.27).

Introducing Eq. (2.27) into (2.26) the general form of the equations of diffusion and chemical reaction in a porous catalyst pellet, expressed by the Fick-Onsager formulation, is obtained (2.29).

This equation for ideal gas mixture and the assumption of constant values of C and D_{ij}^{ef} is reduced to the form (2.31), which is valid for the spherical symmetry of the catalyst pellet.

The solution of this set of differential equations determines the concentration profiles in the catalyst pellet $x_i = x_i(r)$ which are subsequently exploited for the computation of the diffusion fluxes J_i .

D_{ij}^{ef} is the effective diffusion coefficient in the pores of the catalyst pellet given by (2.33), where ε is the porosity of the pellet and κ is the tortuosity factor.

Applying the Maxwell-Stefan formulation of the diffusion equations, by taking into account only the concentration diffusion (like in the previous case) one obtains the relation (2.34) and the mass balance equations of the components $i = 1, 2, \dots, n$ (2.35).

Eq. (2.34) can be transformed into the differential equation (2.36) where the elements H_{ij} are defined by (2.37 and 2.38).

Finally, one obtains the following set of differential equations (2.39, 2.40).

In this way the set of first order differential equations has been obtained the solution of which determines the concentration profiles of components $x_i(r)$ and the diffusion fluxes $J_i(r)$ in the catalyst pellet.

Summing up, the process of diffusion and chemical reaction in the catalyst pellet described by the Fick-Onsager formulation is comprised of $(n-1)$ differential equations of the second order, while in the Maxwell-Stefan formulation the set contains $2n$ first order differential equations. So, it could be concluded that expenditure of computations is twice higher applying the Maxwell-Stefan formulation. However it has to be taken into account that a set of second order differential equations is usually integrated by transforming it into a set of first order differential equations. Moreover, the multicomponent diffusion coefficients D_{ij} must be computed by reversing the matrix $[B]$ at each numerical integration step as these values are functions of the mixture composition. It has also to be stressed that in order to determine the effectiveness factor of the catalyst pellet the fluxes of the diffusing species have to be established at a outer surface of the catalyst pellet. These values in the Fick-Onsager formulation are calculated basing on the concentration profiles $x_i(r)$ obtained in the integration procedure while the integration of Maxwell-Stefan equations leads directly to these values. Therefore, the choice of the

appropriate formulation describing the process diffusion and chemical reaction in the catalyst pellet depends above all on the kind of the system investigated as well as its physicochemical conditions and properties.

Received: 23.03.2017

Accepted: 03.10.2017

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

EFEKTYWNE KATALIZATORY FUNKCJONALIZOWANE PALLADEM DO REAKCJI SPRZĘGANIA SUZUKIEGO

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Opracowano efektywne, heterogeniczne katalizatory funkcjonalizowane organicznymi kompleksami palladu do reakcji sprzęgania Suzukiego z wykorzystaniem monolitycznych krzemionkowych materiałów o hierarchicznej strukturze porów oraz mezostrukturalnego nośnika typu SBA-15. Właściwości materiałów zbadano za pomocą SEM, TEM, adsorpcji azotu, FTIR oraz TG. Wysoka aktywność katalizatorów została potwierdzona w reakcji jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym. W procesie prowadzonym w przepływowym mikroreaktorze uzyskano konwersję 96% i stwierdzono stabilność właściwości katalitycznych.

Słowa kluczowe: reakcja sprzęgania Suzukiego, hierarchiczne materiały krzemionkowe, monolityczny mikroreaktor

Effective heterogeneous catalysts for the Suzuki coupling reaction have been prepared. Catalysts based on silica monoliths with hierarchical pore structure and SBA-15 modified with palladium organic complexes. Transmission electron microscopy (TEM), nitrogen physical adsorption, thermogravimetry (TG) and Fourier transform infrared (FTIR) studies have been used to characterize the materials. Catalysts exhibited high activity for Suzuki coupling reaction of iodobenzene with phenylboronic acid. The flow microreactor showed stability of catalytic properties with an average conversion of 96%.

Keywords: Suzuki coupling reaction, hierarchical materials, monolithic microreactor

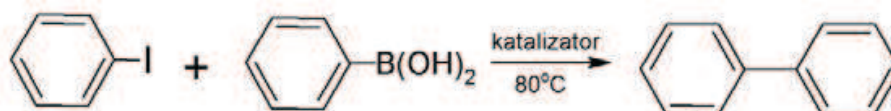
1. WPROWADZENIE

Reakcja Suzukiego to reakcja tworzenia wiązania węgiel-węgiel, zachodząca pomiędzy związkami boroorganicznymi a halogenkami aryłowymi lub winylowymi. Synteza Suzukiego odgrywa znaczącą rolę w chemii organicznej, szczególnie

w otrzymywaniu polialkenów, pochodnych styrenu oraz podstawionych bifenyli [1, 2].

Najczęściej homogeniczna reakcja jest katalizowana przez rozpuszczalne kompleksy palladu [3, 4]. Z uwagi na trudności związane z separacją katalizatora oraz zanieczyszczeniem produktów przez pozostałości metalu bądź ligandów, w ostatnich latach poszukuje się nowych rozwiązań, zmierzających do wyeliminowania tych niedogodności, m.in. poprzez immobilizację kompleksów palladu na nośnikach porowatych, takich jak węgle aktywne [5], zeolity [6], polimerowe mikrokapsułki [7] oraz mezoporowate krzemionki [8]. Alternatywnie katalizatory heterogeniczne można otrzymać przez funkcjonalizację nośnika nanocząstkami Pd⁰, bądź jonami Pd²⁺. Jednakże, bez zastosowania odpowiednich stabilizujących ligandów obserwuje się wymywanie i/lub aglomerację cząstek palladu lub zmianę stopnia utlenienia metalu [9].

W pracy zbadano wpływ struktury krzemionkowych nośników oraz sposobu ich funkcjonalizacji kompleksami palladu na właściwości katalityczne w reakcji sprzęgania Suzukiego. Katalizatory otrzymano na bazie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porów oraz mezostrukturalnych materiałów typu SBA-15. Zbadano właściwości fizykochemiczne materiałów oraz właściwości katalityczne w reakcji sprzęgania jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym (Schemat 1). Porównano aktywności katalizatorów proszkowych o różnych strukturach oraz mikroreaktora otrzymanego z wykorzystaniem monolitycznego nośnika krzemionkowego.



Schemat 1. Reakcja sprzęgania Suzukiego jodobenzenu z kwasem fenyloboronowym
Scheme 1. Suzuki reaction of iodobenzene with phenylboronic acid

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

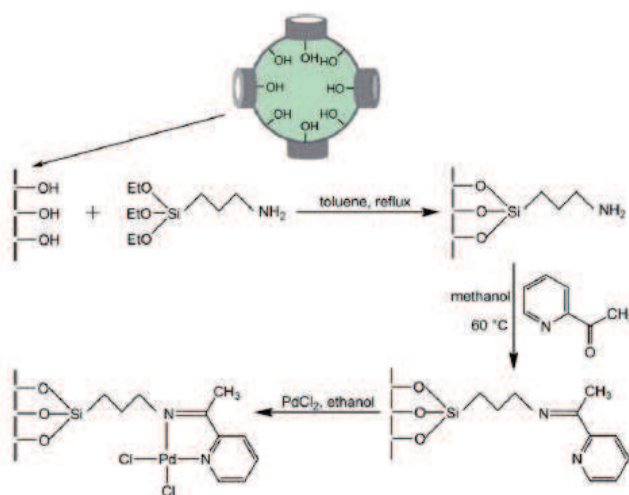
2.1 SYNTEZA MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH

W pracy, jako nośniki zastosowano dwa rodzaje materiałów krzemionkowych: mezostrukturalny materiał typu SBA-15 (S) oraz materiał o hierarchicznej strukturze porów (M). SBA-15 otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [10]. W skrócie: homogeniczną mieszaninę zawierającą niejonowy związek powierzchniowo-czynny Pluronic P123, kwas solny (1,65 M) oraz prekursor krzemionki – tetraetoksylan (TEOS) mieszano przez 20 godzin w temperaturze 35°C; następnie otrzymaną zawiesinę poddawano starzeniu przez 24 godziny w temperaturze 80°C, po czym materiał wydzielano metodą filtracji, suszono w temperaturze pokojowej i kalcynowano

w powietrzu w 550°C. Hierarchiczny materiał M zsyntetyzowano według procedury przedstawionej w pracy [11]. Glikol polietylenowy (PEG35000) rozpuszczano w 1M kwasie azotowym, po czym wkrapłano TEOS, utrzymując temperaturę roztworu ok. 0°C. Po 30 minutach mieszania dodawano kationowy związek powierzchniowo czynny (CTAB). Klarownym roztworem wypełniano rurki polipropylenowe, a następnie utrzymywano je w temperaturze 40°C przez 8 dni. Otrzymane monolityczne materiały poddawano obróbce w 1M roztworze amoniaku przez 9 godzin w temperaturze 90°C, po czym kolejno przemywano wodą destylowaną, suszono i kalcynowano w powietrzu w temperaturze 550°C.

2.2 FUNKCJONALIZACJA MATERIAŁÓW

Katalizatory otrzymywano w trzyetapowym procesie funkcjonalizacji [1], obejmującym kolejno: i) zakotwiczenie grup aminowych w nośniku krzemionkowym, ii) utworzenie na powierzchni krzemionki zasady Schiffta w wyniku kondensacji grup aminowych z 2-acetylopirydyną, ii) immobilizację palladu.



Schemat 2. Otrzymywanie katalizatora Pd w krzemionkowej matrycy [1]

Scheme 2. Preparation of the Pd catalyst in silica matrix [1]

Materiały przed funkcjonalizacją suszono w temperaturze 200°C, a następnie impregnowano roztworem prekursora amin-3-aminopropyltrietoksysilanu (APTES) - w bezwodnym toluenie, stosując 1,8 g prekursora na 1 g SiO₂ lub dodając do roztworu wodę w ilości 0,4 ml na 1 g nośnika (próbki oznaczone literą W). Funkcjonalizację prowadzono w temperaturze 60°C przez 24 godziny, po czym materiał odfiltrowano, przemywano bezwodnym etanolem i suszono w 50°C. Zmodyfikowane nośniki dodawano do roztworu 2-acetylopirydyny (1 g na 1 g próbki) w metanolu, mieszano przez 8 godzin w temperaturze 60°C pod chłodnicą zwrotną, sączono, przemywano i suszono. Następnie na sfunkcjonalizowanym nośniku immobilizowano pallad metodą impregnacji stosując roztwór chlorku palladu

(nominalna ilość Pd wynosiła 0,05 g na 1 g nośnika). W taki sam sposób sfunkcjonalizowano monolityczny materiał w kształcie cylindra o wymiarach 5,5x40 mm i wykorzystano go jako rdzeń mikroreaktora.

2.3 WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE, FIZYKOCHEMICZNE I KATALITYCZNE

Mezostukturalne parametry materiałów określono na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu. Próbki przed analizą odgazowywano w próżni w temperaturze 200°C przed 24 godziny. Powierzchnia właściwa materiałów została wyznaczona za pomocą standardowej metody BET, a rozkład objętości porów metodą BJH. Do obliczenia średnic porów wykorzystano desorpcyjną gałąź izoterm. Za pomocą skaningowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej wyznaczono wielkości kanałów przelotowych tworzonych przez połączone makropory w materiałach monolitycznych oraz potwierdzono heksagonalną strukturę materiału SBA-15.

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych. Do badań zastosowano technikę DRIFT. Próbkę wysuszoną w temperaturze 110°C rozcieńczano w KBr (5% masowych), po czym 0.1g mieszaniny umieszczano w komorze aparatu (Nicolet 4700). Pomiar prowadzono w temperaturze pokojowej w zakresie długości fali 400-4000 cm^{-1} .

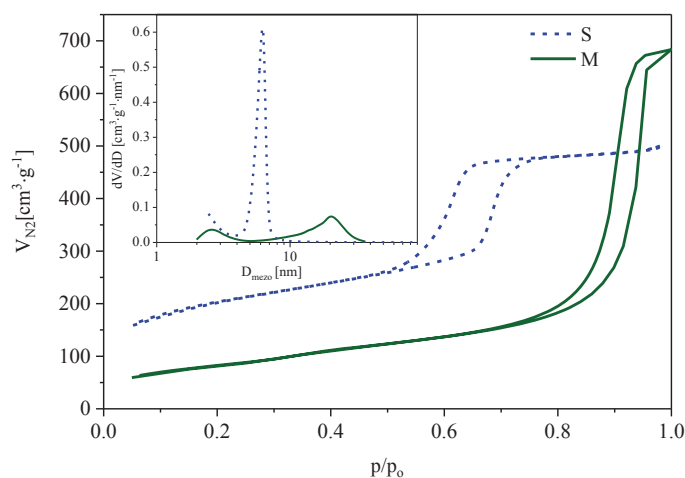
Rzeczywiste stężenie grup organicznych określono metodą termogravimetryczną. Badania przeprowadzono w przepływie powietrza (60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) w zakresie temperatur 25-800°C, stosując szybkość grzania 10 K min^{-1} .

Aktywność katalityczną badano w reakcji sprzęgania Suzukiego. Stosunek molowy substratów: jodobenzen: kwas fenyloboronowy: węgiel potasu : etanol : woda wynosił 1:1,5:2:151:54. Reakcję prowadzono w mikroreaktorze przepływowym w temperaturze 80°C, stosując natężenie przepływu reagentów 0,03 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Badania w reaktorze okresowym, prowadzono w tej samej temperaturze. Ilość katalizatora wynosiła 1,6% masowych mieszaniny reakcyjnej.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Izotermi niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla nośników krzemionkowych zamieszczono na rys. 1, a parametry strukturalne zestawiono w Tabeli 1.

Nośnik monolityczny (M) charakteryzował się powierzchnią właściwą wynoszącą ok. 300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ oraz bimodalnym rozkładem mezoporów. Uzyskanie takiej struktury jest wynikiem zastosowania związku powierzchniowo czynnego jako szablonu mezoporów o średnicy 2,5 nm, oraz obróbki hydrotermalnej w środowisku zasadowym.



Rys. 1. Izotermy niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu oraz rozkłady wielkości porów dla próbki materiału hierarchicznego (M) oraz SBA-15 (S)

Fig. 1. Low-temperature nitrogen adsorption/desorption isotherms and pore size distributions for hierarchical (M) and SBA-15 (S) materials

Podczas obróbki w roztworze amoniaku następuje przeorganizowanie struktury krzemionki wskutek rozpuszczania i ponownego strącania oraz zjawiska nazywanego dojrzewaniem Ostwalda, co prowadzi do utworzenia dużych teksturalnych mezoporów o średniej średnicy ok. 20 nm.

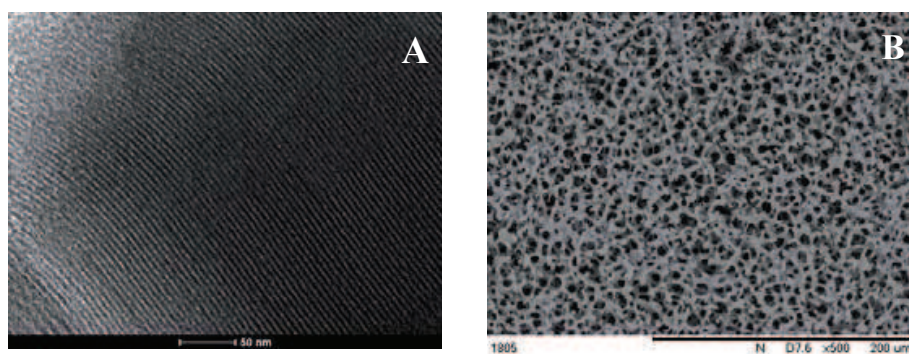
SBA-15 jest typowym mezostrukturalnym materiałem o uporządkowanej, heksagonalnej strukturze porów (rys. 2a). Charakteryzuje się znacząco większą powierzchnią właściwą niż nośnik M oraz wąskim zakresem wielkości porów o średnicach ok. 6 nm.

Tabela 1. Właściwości materiałów

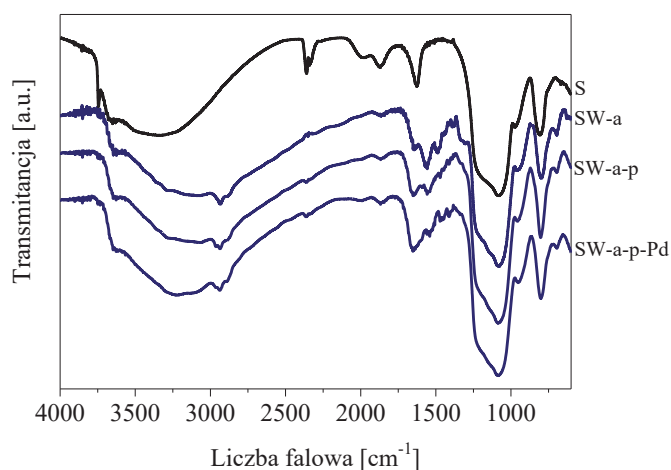
Table 1. Properties of the materials

| Próbka | S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] | V_{mezo} [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] | d_{mezo} [nm] | D_{macro} [μm] |
|--------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| M | 292 | 1,10 | 2,5/20 | 30-50 |
| S | 660 | 0,77 | 6 | brak |

Materiał monolityczny wyróżniała obecność połączonych makroporów o średnicy 30-50 nm (rys. 2b). Średnica makroporów jest kontrolowana przez rozmiar cząsteczki zastosowanego polimeru, jego stężenie i ilość kwasu. W krzemionkowym szkielecie dobrze widoczne są elementy struktury (mostki) o różnej grubości, w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.



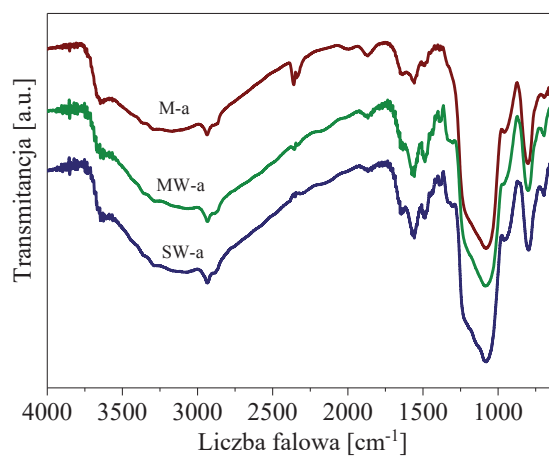
Rys. 2. Obrazy : (A) TEM materiału SBA-15, (B) SEM materiału hierarchicznego
 Fig. 2. (A) TEM image of SBA-15, (B) SEM image of hierarchical material



Rys. 3. Widma w podczerwieni próbek: SBA-15 (S) oraz po jej modyfikacji aminami (SW-a),
 2-acetylopirydyną (SW-a-p) i chlorkiem palladu (SW-a-p-Pd)
 Fig. 3. Infrared spectra of the samples: SBA-15 (S), and after modification with amines (SW-a),
 2-acetylpyridine (SW-a-p), and palladium chloride (SW-a-p-Pd)

Metodą spektroskopii w podczerwieni potwierdzono wprowadzenie grup funkcyjnych. Widma próbki SBA-15 przed i po modyfikacji zaprezentowano na rys. 3. Na widmie otrzymanym dla próbki niesfunkcjonalizowanej obserwowano piki charakterystyczne dla materiałów krzemionkowych przy liczbach falowych: 960, 1000-1250 oraz 3745 cm^{-1} odpowiadające kolejno drganiom wiązań Si-OH, Si-O-Si oraz izolowanych Si-OH. Wprowadzenie amin skutkowało zmniejszeniem piku charakterystycznego dla izolowanych hydroksyli (3745 cm^{-1}). Na widmie próbki po modyfikacji APTES (SW-a) można zaobserwować piki odpowiadające drganiom wiązań C-H i N-H w regionie 3100–2800 cm^{-1} oraz 1650–1500 cm^{-1} .

O wprowadzeniu 2-acetylopirydyny świadczy szerokie pasmo w zakresie $1753\text{--}1593\text{ cm}^{-1}$ powstałe w wyniku nakładania się pasm drgań wiązań O-H z nowopowstałym pasmem ulokowanym przy 1654 cm^{-1} . Pik ten jest przypisany drganiom rozciągającym grupy C=N, pochodzącym od zasady Schiffa, otrzymanej w reakcji kondensacji pomiędzy grupą aminopropylową przyłączoną do nośnika krzemionkowego i grupą karbonylową 2-acetylopirydyny. Na widmie SW-a-p-Pd pik pochodzący od drgań C=N jest przesunięty w kierunku mniejszych liczb falowych (1645 cm^{-1}), co świadczy o utworzeniu kompleksu palladu. Analogiczne zmiany zaobserwowano dla wszystkich próbek.



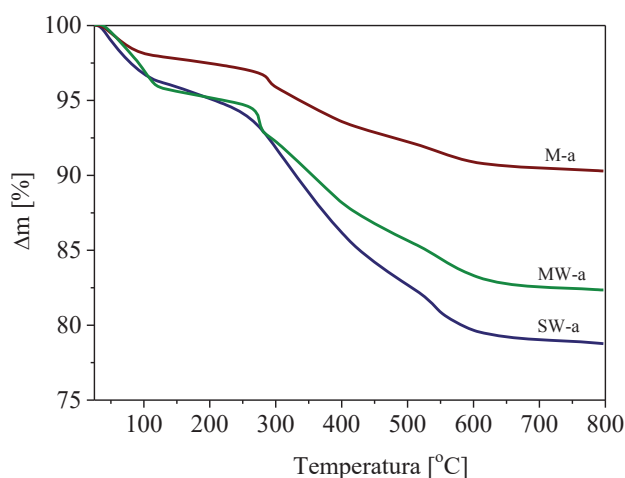
Rys. 4. Widmo w podczerwieni próbek M i S po funkcjonalizacji aminami

Fig. 4. Infrared spectra of M and S samples after amine functionalization

Widma wszystkich próbek sfunkcjonalizowanych grupami aminopropylowymi przedstawiono na rys. 4. Wielkość pików charakterystycznych dla wiązań N-H w obszarze $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ jest związana ze stężeniem amin w materiale. W próbce, w której nie zastosowano dodatku wody obserwuje się pasma o mniejszej intensywności, co sugeruje przyłączenie mniejszej ilości grup funkcyjnych.

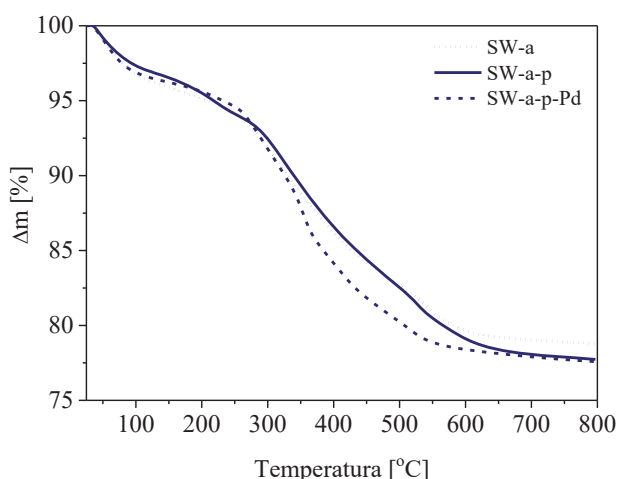
Rzeczywiste stężenie amin w próbkach zostało wyznaczone metodą termogravimetryczną. Krzywe TG zaprezentowano na rys. 5. Ubytek masy obserwowany w temperaturze poniżej 120°C był związany z odparowaniem pozostałości rozpuszczalnika i zaadsorbowanej wody. W próbce M-a, otrzymanej bez dodawania wody podczas wprowadzania grup aminowych, ubytek ten jest wyraźnie mniejszy niż w pozostałych. Rozkład grup organicznych następował dwuetapowo, w zakresie temperatur $250\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Ich stężenia, wyznaczone na podstawie krzywych TG, w próbach M-a, MW-a SW-a, wynosiły odpowiednio: 1,2; 2,4 oraz $3,2\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Woda dodana podczas funkcjonalizacji grupami aminopropylowymi powoduje hydrolizę grup etoksyłowych prekursora amin, co ułatwia kondensację z grupami hydroksylowymi nośnika krzemionkowego i umożliwia związanie większej ilości prekursora. Ponadto, większa powierzchnia właściwa materiału SBA-15, a tym

samym większe stężenie izolowanych hydroksyli na jednostkę masy sprzyjało związaniu większej liczby molekuł prekursora grup aminowych.



Rys. 5. Krzywe TG materiałów sfunkcjonalizowanych aminami

Fig. 5. TG curves of amine functionalized materials



Rys. 6. Krzywe TG materiału SBA-15 modyfikowanego aminami (SW-a),

2-acetylopirydyną (SW-a-p) oraz chlorkiem palladu (SW-a-p-Pd)

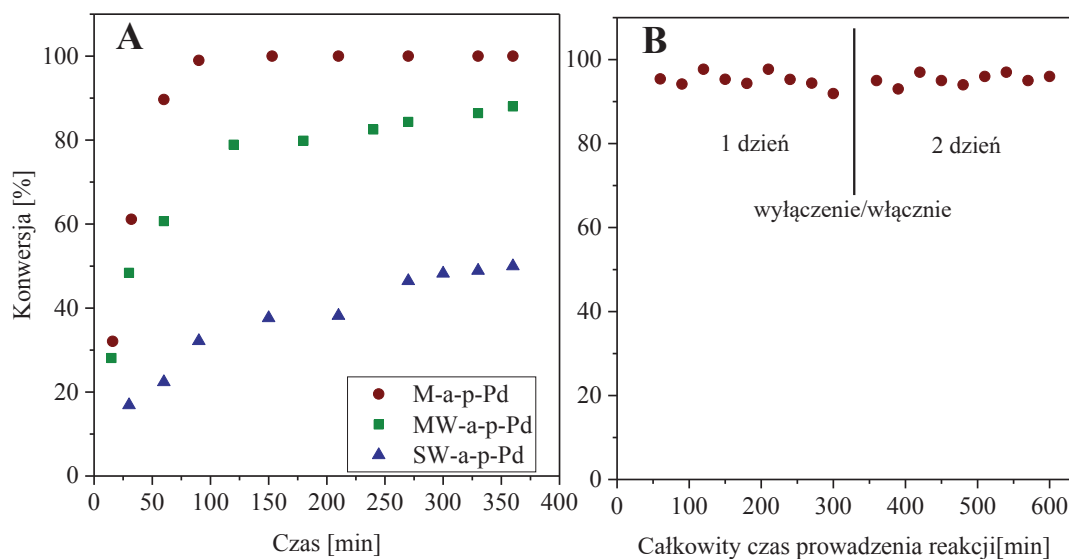
Fig. 6. TG curves of the SBA-15 material after functionalization with amine (SW-a),

2-acetylpyridine (SW-a-p), and palladium chloride (SW-a-p-Pd)

Kompleks z palladem rozkładał się w temperaturze o około 50°C niższej niż nośnik funkcjonalizowany zasadą Schiffa (rys. 6).

Aktywność katalityczną zbadano w reakcji sprzęgania jodobenzenu z kwasem boronowym. Na rys.7 zaprezentowano wyniki eksperymentów przeprowadzonych w obecności otrzymanych katalizatorów proszkowych (A) oraz w mikroreaktorze przepływowym (B). W procesie prowadzonym w reaktorze okresowym największą szybkość reakcji obserwowano w obecności katalizatora M-a-p-Pd; konwersję 100%

uzyskano po czasie ok. 100 minut. Katalizator otrzymany na nośniku o tej samej strukturze, ale sfunkcjonalizowany grupami aminowymi w obecności wody (MW-a-p-Pd) wykazywał mniejszą aktywność, wynikającą z mniejszej dostępności powierzchni katalizatora, spowodowanej większym zagęszczeniem organicznych grup w porach materiału. Zależność ta jest wyraźnie widoczna w reakcji, w której wykorzystano katalizator na nośniku SBA-15, charakteryzujący się mniejszymi porami. Konwersja uzyskana po 360 min wynosiła zaledwie 50%.



Rys. 7. Zależność konwersji od czasu w reaktorach okresowych (A) oraz w mikroreaktorze M-a-p-Pd (B)

Fig. 7. Conversion vs. time in the batch reactors (A) and monolithic microreactor M-a-p-Pd (B)

Badania katalityczne przeprowadzono w mikroreaktorze, w którym rdzeń aktywny stanowił monolit o wymiarach 5,5x40 mm, sfunkcjonalizowany identycznie jak próbka M-a-p-Pd. Badania prowadzono przez dwa dni, po 5 godzin. Średnia konwersja uzyskana w mikroreaktorze wyniosła 96% i była porównywalna z tą osiągniętą w reaktorze zbiornikowym. Mikroreaktor pracował stabilnie przez 600 min prowadzenia procesu.

4. PODSUMOWANIE

- Otrzymano wysoko aktywne heterogeniczne katalizatory metodą przyłączenia kompleksów palladu do krzemionkowych nośników o różnych strukturach.
- Stężenie grup organicznych w próbkach zależało od powierzchni właściwej nośnika oraz sposobu funkcjonalizacji prekursorem amin.

- Katalizator funkcjonalizowany aminami bez dodatku wody wykazał większą aktywność w reakcji sprzęgania Suzukiego, niż jego odpowiednik otrzymany z użyciem wody.
- Reakcję z powodzeniem przeprowadzono w mikroreaktorze przepływowym.
- Konwersja uzyskana w mikroreaktorze była zbliżona do tej uzyskanej w reaktorze okresowym.
- Aktywność katalizatora podczas eksperymentu w mikroreaktorze nie zmieniła się.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Wei S.Y., Ma Z.Y., Wang P., Dong Z.P., Ma J.T., Anchoring of palladium (II) in functionalized SBA-16: An efficient heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reaction, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, 2013, 370, 175-181, 10.1016/j.molcata.2013.01.012.
- [2] Phan N.T.S., Khan J., Styring P., Polymer-supported palladium catalysed Suzuki-Miyaura reactions in batch and a mini-continuous flow reactor system, *Tetrahedron*, 2005, 61, 12065-12073, 10.1016/j.tet.2005.07.109.
- [3] Korolev D.N., Bumagin N.A., An improved protocol for ligandless Suzuki-Miyaura coupling in water, *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 4225-4229, 10.1016/j.tetlet.2006.04.039.
- [4] Phan N.T.S., van Der Sluys M., Jones C.W., On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings - Homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 609-679, 10.1002/adsc.200505473.
- [5] Seki M., Recent advances in Pd/C-catalyzed coupling reactions, *Synthesis-Stuttgart*, 2006, 2975-2992, 10.1055/s-2006-950197.
- [6] Choi M., Lee D.H., Na K., Yu B.W., Ryoo R., High catalytic activity of palladium(II)-exchanged mesoporous sodalite and NaA zeolite for bulky aryl coupling reactions: reusability under aerobic conditions, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2009, 48, 3673-3676, 10.1002/anie.200806334.
- [7] Islam R.U., Witcomb M.J., Scurrrell M.S., van der Lingen, E. van Otterlo W, Mallick K., Conjugated polymer stabilized palladium nanoparticles as a versatile catalyst for Suzuki cross-coupling reactions for both aryl and heteroaryl bromide systems, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 308-315, 10.1039/c0cy00071j.
- [8] Polshettiwar V., Molnar A., Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions, *Tetrahedron*, 2007, 63, 6949-6976, 10.1016/j.tet.2007.04.023.
- [9] Yin L.X., Liebscher J., Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 133-173, 10.1021/cr0505674.
- [10] Odrozek K., Maresz K., Koreniuk A., Prusik K., Mrowiec-Białoń J., Amine-stabilized small gold nanoparticles supported on A1SBA-15 as effective catalysts for aerobic glucose oxidation, *Appl. Catal. A:Gen.*, 2017, 475, 203-210, 10.1016/j.apcata.2014.01.024.
- [11] Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzębski A.B., Mrowiec-Białoń J., Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes, *Appl. Catal. A:Gen.*, 2015, 489, 203-208, 10.1016/j.apcata.2014.10.047.

AGNIESZKA CIEMIĘGA, KATARZYNA MARESZ, JANUSZ J. MALINOWSKI, JULITA MROWIEC-BIAŁOŃ

EFFECTIVE PALLADIUM-FUNCTIONALIZED CATALYSTS FOR SUZUKI COUPLING REACTION

The Suzuki coupling reaction is the formation of carbon-carbon bond between the organoboron compounds and aryl or vinyl halides. Suzuki synthesis plays a significant role in organic chemistry, especially in the production of polyalkenes, styrene derivatives and substituted biphenyls. Typically, the reaction is catalyzed by soluble palladium complexes. The main drawbacks of homogenous catalysts include costly catalyst separation from the reaction media and contamination of products by metal or ligand residues. In recent years, efforts have been made to eliminate these drawbacks by immobilizing palladium complexes on porous supports such as activated carbons, polymer microcapsules or molecular sieves.

In the present paper, we report the preparation of heterogeneous catalysts based on silica monoliths with hierarchical pore structure and mesoporous material of SBA-15 structure modified with organic groups and palladium chloride. Physicochemical properties of synthesized materials were investigated. The catalysts were tested for their activity in Suzuki reaction of iodobenzene with phenylboronic acid. The activity of powder catalysts with different structures was compared in batch reactor. SBA-15 (S) mesostructured silica material was prepared according to [10]. Monoliths (M) with hierarchical pore structure were synthesized following the procedure described in [11]. Both carriers were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) followed by the grafting with 2-acetylpyridine. The functionalization with APTES was carried out with or without water in an amount of 0.4 ml per 1 g of the carrier. The catalysts were prepared by impregnating carriers with palladium chloride (0.05 g/1 g carrier). The low temperature nitrogen adsorption was applied to determine textural properties of synthesized materials. Incorporation of functional groups was confirmed by FT-IR analysis. DRIFT technique has been used for spectral analysis. The amount of organic groups was determined by thermogravimetric (TG) method. The macroporous network of silica monoliths skeleton was investigated by scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy techniques confirm the hexagonal structure of SBA-15 material.

Monolithic carrier featured bimodal mesopore structure (small mesopores with diameters of 2.5 nm and larger ones with diameters of 20 nm) and interconnected macropores with diameters in the range of 30-50 μm . Monoliths exhibited high surface area of about 300 m^2/g and mesopore volume of 1.10 cm^3/g . SBA-15 material was characterized by specific surface area of 660 m^2/g , a hexagonal array of pores with diameter of 6 nm and pore volume of 0.77 cm^3/g . Analysis of TG curves showed that the addition of water during functionalization, increasing the hydrolysis rate of the APTES precursor resulted in more functional groups attached to the carriers.

Catalytic experiments were performed for the molar ratio of substrates: iodobenzene: phenylboronic acid: potassium carbonate: ethanol: water 1:1.5:2:151:54, respectively. The reaction was carried out in a flow microreactor at 80°C, using a flow rate of 0.03 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. The tests in the batch reactor were carried out at the same temperature. The highest conversion (100%), both in a flow microreactor and the batch reactor, was obtained for a material (M-a-p-Pd) with a hierarchical structure in which water was not added during functionalization with amines. The lower activity of the catalyst of the same structure with added water (MW-a-p-Pd) can be attributed to the fact that the catalyst surface is less available due to the greater density of organic groups in the pores of the material. This relationship is clearly evident in the reaction with a SBA catalyst (SW-a-p-Pd) characterized by smaller pores. The conversion after 360 min was only 50%. The performance of palladium functionalized silica monolith was tested in a flow microreactor in which the active core was a monolith synthesized identically to M-a-p-Pd sample. Experiment was performed for two days, 5 hours a day. The flow microreactor showed catalytic stability with an average conversion of 96%, comparable to that achieved in the batch reactor.

In conclusion, an effective heterogeneous palladium catalyst for Suzuki coupling reaction was prepared. The amine modified catalyst without water added during functionalization showed higher activity in Suzuki coupling reaction than that obtained without water addition. The effectiveness of silica monolithic flow microreactor in Suzuki reaction has been demonstrated.

Received: 08.11.2017

Accepted: 04.12.2017

AGNIESZKA GĄSZCZAK, RAFAŁ SARZYŃSKI, HANNA KOLARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

METODY INTENSYFIKACJI PROCESÓW BIOOCZYSZCZANIA POWIETRZA PROWADZONYCH W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH

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

W pracy dokonano przeglądu najnowszych danych literaturowych dotyczących zagadnień związanych z procesami biodegradacji lotnych związków organicznych prowadzonych w bioreaktorach ze stałym złożem. Wskazano parametry mające wpływ na przebieg tych procesów i decydujące o efektywnej i stabilnej pracy instalacji. Przedstawiono rozwiązania technologiczne służące poprawie sprawności eliminacji zanieczyszczeń, szczególnie w odniesieniu do substancji hydrofobowych zanieczyszczających powietrze.

Słowa kluczowe: bioreaktor strużkowy, LZO, oczyszczanie powietrza

The review of the latest literature data related to the biodegradation of volatile organic compounds and the removal of odors in trickle-bed bioreactors were performed. The basic parameters that affect the course of the process and determine the effective and stable operation of the installation were pointed out. Technological solutions to improve the efficiency of the bio-purification process, especially in relation to the hydrophobic substances polluting the air, were presented.

Keywords: trickle-bed bioreactor, VOCs, air purification

1. WPROWADZENIE

We współczesnym świecie jednym z poważniejszych problemów ekologicznych jest zanieczyszczenie powietrza. Do atmosfery najczęściej wprowadzane są pyły, tlenki azotu, tlenki siarki, tlenki węgla, amoniak i niemetanowe lotne związki organiczne (LZO) [1]. Ponadto, w wyniku reakcji fotochemicznych i chemicznych tlenków azotu i lotnych węglowodorów powstają kolejne, silnie drażniące błony śluzowe i reaktywne związki, takie jak ozon czy azotan peroksyacetylowy (ang. peroxyacetyl nitrate, PAN) [2,3].

Łatwość rozprzestrzeniania się oraz toksyczne i mutagenne właściwości znacznej grupy LZO powodują, że związki te muszą być usuwane z gazów odlotowych instalacji przemysłowych, a także z powietrza opuszczającego systemy wentylacyjne. Dokonując wyboru najlepszej technologii oczyszczania powietrza należy wziąć pod uwagę wielkość strumienia oczyszczanego powietrza, skład i stężenie zanieczyszczeń, a także uciążliwość (odory) i stopień zagrożenia środowiska związany z obecnością danego zanieczyszczenia. Dostępne metody oczyszczania gazów można podzielić na regeneracyjne czyli takie, które umożliwiają odzyskanie emitowanych związków (separacja membranowa, kondensacja, adsorpcja, absorpcja) lub destrukcyjne (biologiczny rozkład zanieczyszczeń, spalanie termiczne lub katalityczne). Niektóre z wymienionych technik stosowane są jako indywidualne operacje końcowe, inne zaś jako oczyszczanie wstępne lub ostateczne doczyszczanie.

Ze środowiskowego i ekonomicznego punktu widzenia tanią i przyjazną środowisku alternatywą dla metod fizykochemicznych jest biooczyszczanie. Szacuje się, że ok.10% wszystkich emisji gazowych (duże strumienie gazów odlotowych, zawierające związki organiczne o stosunkowo małym stężeniu, do $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$) możliwe jest do oczyszczenia metodami biologicznymi.

Istotą każdego rozwiązania wykorzystującego metody biologiczne jest reakcja mikrobiologiczna, w przebiegu której zanieczyszczenie, wykorzystywane jako źródła węgla i energii, ulega przemianie do ditlenku węgla i wody.

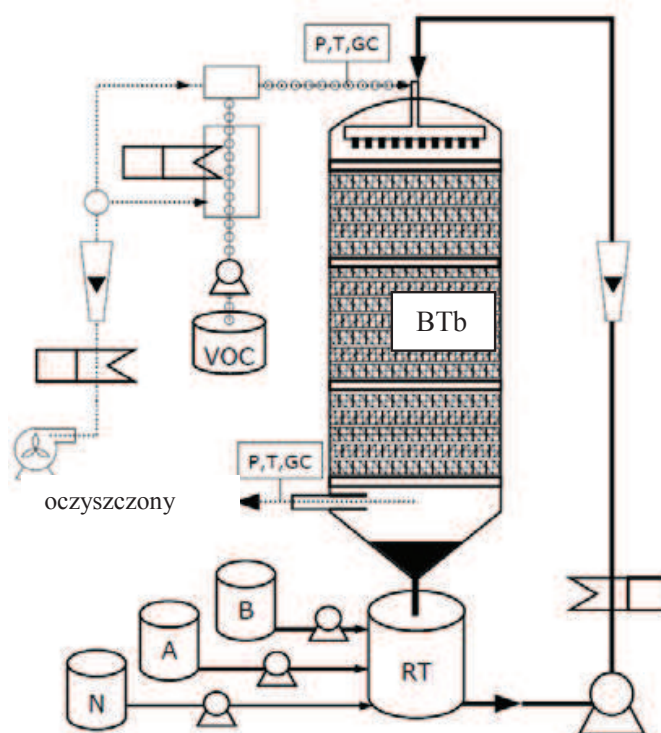
W technologiach oczyszczania gazów stosowane są dwa podstawowe typy reaktorów ze stałym złożem: biofiltry (ang. biofilters, BFs) i bioreaktory strużkowe (ang. trickle-bed bioreactors, TBBs, biotrickling filters, BTFs).

Wypełnieniem biofiltra są naturalne substancje organiczne, takie jak torf, kompost czy kora, na których rozwija się mikroflora, rozkładająca zanieczyszczenie wprowadzane z powietrzem. Kluczowe problemy występujące podczas eksploatacji biofiltrów to trudności z utrzymaniem właściwego pH i wilgotności złoża (szczególnie wówczas, gdy w wyniku reakcji biodegradacji zanieczyszczenia powstają kwaśne metabolity) oraz zmiany struktury wypełnienia, powodujące wzrost oporów przepływu gazu przez wypełnienie.

W bioreaktorze strużkowym złożem wykonana jest z inertnych materiałów (pianka poliuretanowa, ceramika, polipropylen), na powierzchni którego unieruchamiane są wyselekcjonowane szczepy bakterii lub grzybów, które można pozyskać z jednej z wielu kolekcji [4] lub wyizolować z próbek środowiskowych i zaadaptować do biodegradacji wybranego zanieczyszczenia [5,6]. Bardzo często jako inokulum dla tego typu reaktora wykorzystywany jest też osad czynny [7,8]. Tworzący się biofilm jest strukturą podobną do struktury stałego, porowatego katalizatora i składa się z klasterów komórek otoczonych zewnątrzkomórkowymi polimerami (ang. Extracellular Polymeric Substances, EPS) (egzopolisacharydu). EPS pełnią funkcję ochronną – zapobiegają wysuszeniu komórek i agresywnemu działaniu czynników dezynfekujących, ale równocześnie stanowią przeszkodę przestrzenną na drodze dyfuzji reagenta.

Jak wykazały doświadczenia, w porównaniu z konwencjonalnymi biofiltrami, bioreaktory strużkowe dają wyższą efektywność oczyszczania powietrza, wymagają niższego zużycia energii i mniejszej powierzchni pod zabudowę. Na rysunku 1 przedstawiono schemat instalacji, której głównym elementem jest bioreaktor strużkowy.

Istotną różnicą w porównaniu z biofiltrami jest obecność w układzie TBB fazy ciekłej. Ciecz zraszająca złożo (roztwór soli mineralnych i mikroelementów) zapewnia stały dopływ składników odżywczych, umożliwia usuwanie z układu szkodliwych produktów biodegradacji i zawiesiny biomasy, a zawieszona w niej mikroorganizmy odnawiają w sposób ciągły aktywną powierzchnię biofilmu [9,10,11,12]. W związku z tym natężenie przepływu cieczy jest kluczowym parametrem operacyjnym TBB.

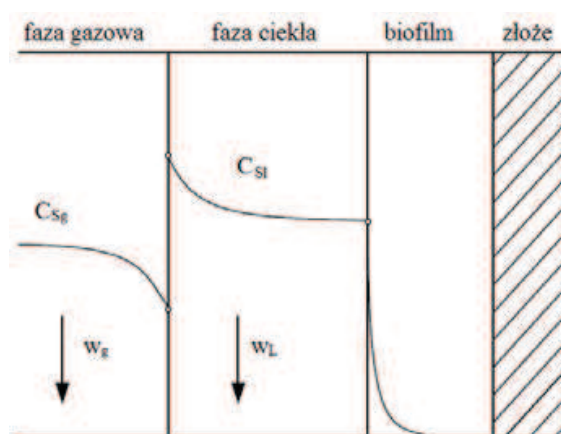


Rys. 1. Schemat instalacji bioreaktora strużkowego (BTb – bioreaktor strużkowy; RT–zbiornik cieczy; A, B, N – zbiorniki z kwasem, zasadą i solami mineralnymi; VOC – zbiornik LZO)

Fig. 1. Schematic diagram of the trickle-bed bioreactor system (BTb – trickle-bed bioreactor, RT–water tank, A, B, N – acid, base and mineral salts reservoirs, VOC – volatile organic compound reservoir)

W biofiltrze celem zraszania (ok $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ lub okresowo np. co godzinę przez 10 minut [13]) jest utrzymanie odpowiedniej wilgotności złoża, podczas gdy w bioreaktorze strużkowym zanieczyszczenie najpierw musi być zaabsorbowane w cyrkulującej cieczy ($V_L^* = 0,01$ do $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) [14], a dopiero potem zachodzi reakcja jego mikrobiologicznego rozkładu w biofilmie, co przedstawiono schematycznie na rys.2. Stąd tak istotnym parametrem jest wielkość strumienia cieczy [15,16]. Dobranie takiego natężenia przepływu cyrkulującej w układzie fazy ciekłej,

aby zapewnione było całkowite zroszenie złoża jest warunkiem koniecznym dla uzyskania wysokiej wydajności procesu.



Rys. 2. Schemat transportu składnika w bioreaktorze strużkowym

Fig. 2. Mass transfer diagram in the trickle-bed bioreactor

Lopez i wsp. [17] wskazali natężenie przepływu fazy ciekłej jako zmienną mającą znaczący wpływ na wydajność procesu odsiarczania powietrza w bioreaktorze strużkowym. Przeprowadzając szereg eksperymentów (także abiotycznych), w czasie których prędkość przepływu cieczy zmieniano w granicach $4,4$ do $18,9 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, uzyskali wzrost wydajności procesu o 10% . Należy jednak pamiętać, że zbyt silny strumień cieczy może wypłukać mikroflorę z wypełnienia, stworzyć barierę dla transportu masy substratu do biofilmu, a nawet wygenerować warunki beztlenowe w biofilmie. W pracy [4] opisano eksperyment, w którym złoże było zraszane strumieniem cieczy w ilości $V_l^* = 1,2 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ tylko przez godzinę w ciągu doby, a po dwóch tygodniach taki sam strumień utrzymano przez kilka godzin ($\tau_g = 90 \text{ s}$, stężenie toluenu w gazie $C_g^0 = 3,8$ lub $8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$). Dla niższego stężenia toluenu w powietrzu nie zaobserwowano istotnego wpływu zraszania na RE, jednak dla wyższego z badanych stężeń, obserwowano systematyczny spadek wartości RE. Niestety, eksperyment trwał tylko 2 godziny (po 2 godzinach uzyskano RE niższe o 11%) i można przypuszczać, że po tak znacznym wzroście stężenia zanieczyszczenia w powietrzu układ w ciągu 2 godzin nie osiągnął stanu ustalonego.

Należy ponadto zwrócić uwagę, że w literaturze spotkać można szereg prac, w których użycie terminu „strużkowy” w stosunku do opisywanego bioreaktora budzi wiele wątpliwości. Zgodnie z definicją bioreaktora strużkowego, opisywane aparaty wypełnione są materiałem inertnym i zaszczepione wyselekcjonowaną mikroflorą, jednak natężenie przepływu fazy ciekłej albo utrzymywane jest na bardzo niskim poziomie (w granicach $0,001$ do $0,01 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ [18,19]), nie zapewniającym efektywnego zmożenia wypełnienia, albo przepływ cieczy uruchamiany jest tylko okresowo, np. $3 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ przez 15 minut co 2 godziny [20]; $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ przez 10 minut co 6 godzin [7]; $2,7 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ przez 10 minut co godzinę [13]. Jak wcześniej wspomniano takie wartości V_l^* stosowane są w klasycznych biofiltrach. W związku z powyższym, testowane

w naszym zespole bioreaktory, w których utrzymywany jest stały przepływ cieczy zraszającej złożę, w ilości zapewniającej pełne zmoczenie wypełnienia, przez analogię do tego typu reaktorów chemicznych (ang. trickle-bed reactor, TBR), określane są mianem bioreaktorów strużkowych (ang. trickle-bed bioreactor, TBB).

Jednym z najistotniejszych etapów badań prowadzonych z użyciem TBB jest immobilizacja mikroorganizmów na powierzchni wypełnienia. W literaturze znaleźć można różne strategie przygotowania układu do zasadniczych badań. Znaczne skrócenie czasu potrzebnego na zbudowanie aktywnego i wydajnego złoża możliwe jest na przykład dzięki wcześniejszej adaptacji szczepów do wzrostu w obecności usuwanego zanieczyszczenia [9]. Na przykładzie biodegradacji styrenu można stwierdzić, że w okresie rozruchu instalacji należy stosować długie czasy przebywania gazu w złożu i niskie stężenia styrenu w gazie doprowadzanym do reaktora ($C_g^0 < 0,25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) [20,21,22], co pozwala osiągnąć w stosunkowo krótkim czasie (~30 dni) wysoką skuteczność eliminacji zanieczyszczenia (ang. removal efficiency, RE). Sun i wsp. [23] oraz Zamir i wsp. [18] stosowali w trakcie immobilizacji mikroorganizmów na wypełnieniu wyższe stężenia styrenu ($C_g^0 > 0,7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$), wynikiem czego było wydłużenie fazy rozruchu instalacji do 90 dni. W pracy [23] porównano czasy rozruchu identycznych bioreaktorów do oczyszczania powietrza ze styrenu, przy czym do jednego z reaktorów wprowadzano powietrze zanieczyszczone tylko styrenem, a do drugiego początkowo wprowadzano z powietrzem toluen, następnie mieszaninę toluenu i styrenu, a później sam styren. W ten sposób, indukując odpowiednie enzymy za pomocą łatwo rozkładanego przez mikroorganizmy źródła węgla, zredukowano czas rozruchu instalacji z 90 do 48 dni.

W zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem (ang. pollutant load, PL), obliczanego z zależności:

$$PL = \frac{C_g^0}{\tau_g}$$

skuteczność bioreaktora oceniona jest na podstawie następujących wskaźników:

- wydajność usuwania zanieczyszczenia (ang. elimination capacity, EC):

$$EC = \frac{C_g^0 - C_g^H}{\tau_g}$$

- sprawność procesu (ang. removal efficiency, RE):

$$RE = \frac{C_g^0 - C_g^H}{C_g^0} \cdot 100\%$$

gdzie:

$$\tau_g = \frac{V_{zł}}{V_g^*}$$

to czas przebywania gazu w reaktorze, $V_{zł}$ to objętość złoża, V_g^* to objętościowe natężenie przepływu fazy gazowej.

2. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA PRZEBIEG PROCESU BIODEGRADACJI w TBB

W ostatnich latach wiele badań poświęcono rozwojowi metod biologicznego oczyszczania gazów. Czynniki mające wpływ na przebieg tego procesu oraz wydajność bioreaktora podzielić można na 2 grupy:

- czynniki bezpośrednio związane z aktywnością mikroorganizmów (dostępność składników odżywczych i tlenu, temperatura, odczyn pH, obecność substancji hamujących aktywność mikroorganizmów). Zagadnienia te zostały omówione szczegółowo we wcześniejszych opracowaniach [24,25],
- parametry pracy bioreaktora (czas przebywania gazu w złożu (natężenie przepływu gazu), wielkość strumienia cieczy zraszającej wypełnienie, obciążenie złoża zanieczyszczeniem, kierunki przepływu faz, okresy przeciążenia złoża substratem, okresy braku substratu, okresy przestoju).

2.1 CZAS PRZEBYWANIA

Istotnym parametrem pracy reaktora jest czas przebywania gazu w złożu, który jest silnie powiązany z kosztami budowy i eksploatacji instalacji. Jego skrócenie oznacza bowiem zwiększenie objętości oczyszczanego gazu lub zminimalizowanie wielkości aparatu. W zależności od rodzaju zanieczyszczenia usuwanego z powietrza oraz obciążenia złoża zanieczyszczeniem stosowane są w eksperymentach różne wartości τ_g – od kilku sekund (dla procesu usuwania toluenu – 5 s [26], 7 s – [27], 10 s dla biodegradacji trietyloaminy [28]) do 120s (biodegradacja styrenu [18]) a nawet 400 s (biodegradacja akrylanu metylu [7]).

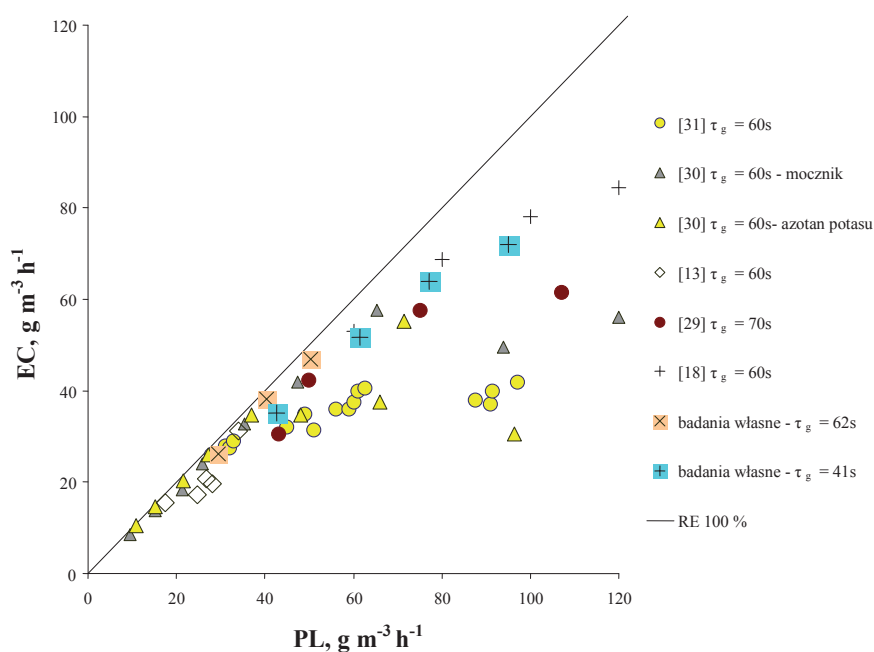
Dobór właściwego czasu przebywania wymaga wstępnych badań laboratoryjnych, gdyż jest to parametr ściśle związany również z aktywnością zastosowanych mikroorganizmów. W tabeli 1 przedstawiono, dla przykładu, zaczerpnięte z literatury wyniki badań procesu oczyszczania powietrza ze styrenu.

Jak widać z przedstawionego porównania, oprócz czasu przebywania gazu w złożu i obciążenia złoża zanieczyszczeniem, które stanowią wstępne kryterium doboru parametrów operacyjnych reaktora, aktywność mikroflory jest również parametrem decydującym o efektywności procesu. Potwierdziły to również wyniki własnych badań procesu usuwania styrenu z powietrza za pomocą szczepu *Pseudomonas* sp. E-93 486, które na rysunku 3 porównano z wynikami badań innych autorów. Jak można zauważyć, dla obciążenia złoża styrenem, przekraczającego $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$ wartości EC otrzymane przez Zamira i wsp. [18] dla $\tau_g = 60\text{s}$ i Runye i wsp. [29] dla $\tau_g = 70 \text{ s}$ są porównywalne z rezultatami naszych badań, otrzymanymi dla $\tau_g = 41 \text{ s}$. Jest to potwierdzenie wysokiej aktywności stosowanego w badaniach szczepu *Pseudomonas* sp. E-93 486, który może być rekomendowany jako materiał

biologiczny w przemysłowych procesach usuwania styrenu z powietrza, prowadzonych w TBB.

Tabela 1. Parametry pracy bioreaktorów strużkowych (usuwanie styrenu z powietrza)
Table 1. The operational parameters of BTF (elimination of styrene from air)

| mikroorganizmy | τ_g | C_g | PL | EC | RE | literatura |
|---------------------------|----------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|------------|
| | s | $g \cdot m^{-3}$ | $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ | $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ | % | |
| Osad czynny | 30 | 0,199 | 23,88 | 22,2 | 92 | [22] |
| | 20 | | 35,82 | <24,9 | 66 | |
| | 15 | | 47,76 | 18,4 | 41 | |
| <i>Pseudomonas putida</i> | 70 | 2,2 | 113,14 | 60 | 60 | [29] |
| | 40 | | 198 | 89 | 34 | |
| | 30 | | 264 | 89 | 33 | |
| Osad czynny | 60 | 1,5 | 90 | 62,3 | 70 | [21] |
| | 30 | | 180 | 92,5 | 52 | |
| | 15 | | 360 | 144 | 40 | |
| Osad czynny | 60 | 0,46 | 27,6 | 24 | 93,2 | [30] |



Rys. 3. Porównanie wartości EC w zależności od obciążenia złoża zanieczyszczeniem (PL) otrzymanych w niniejszej pracy z wynikami innych autorów

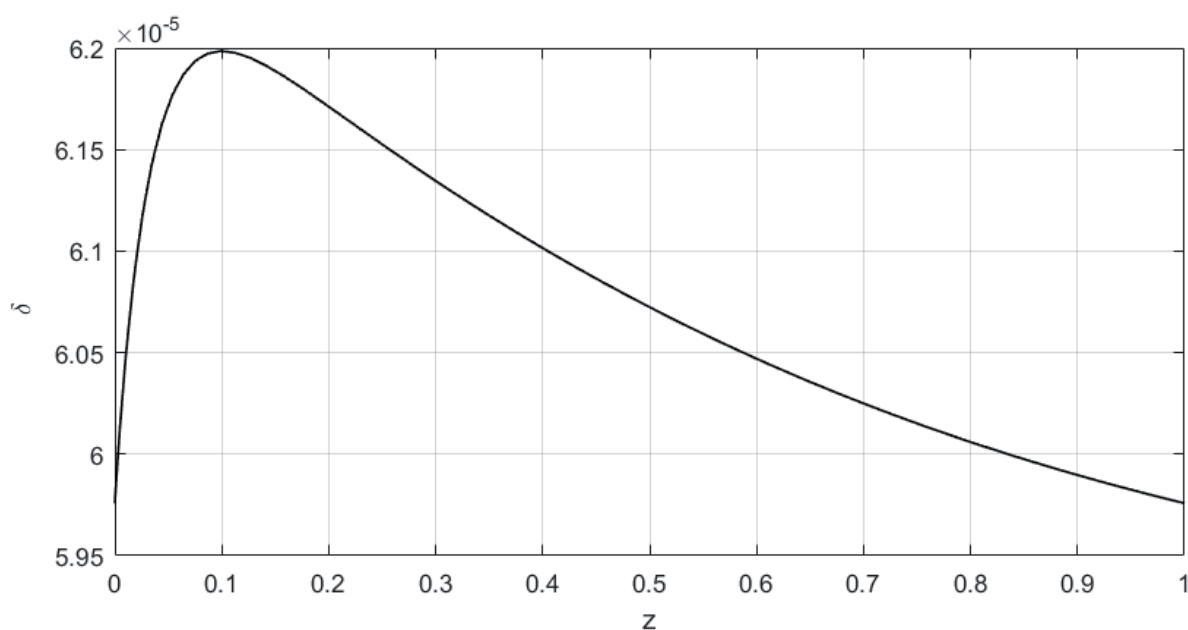
Fig. 3. The comparison of (EC) values vs (PL) obtained in this study with the results of other authors

2.2 KIERUNEK PRZEPIYU FAZ

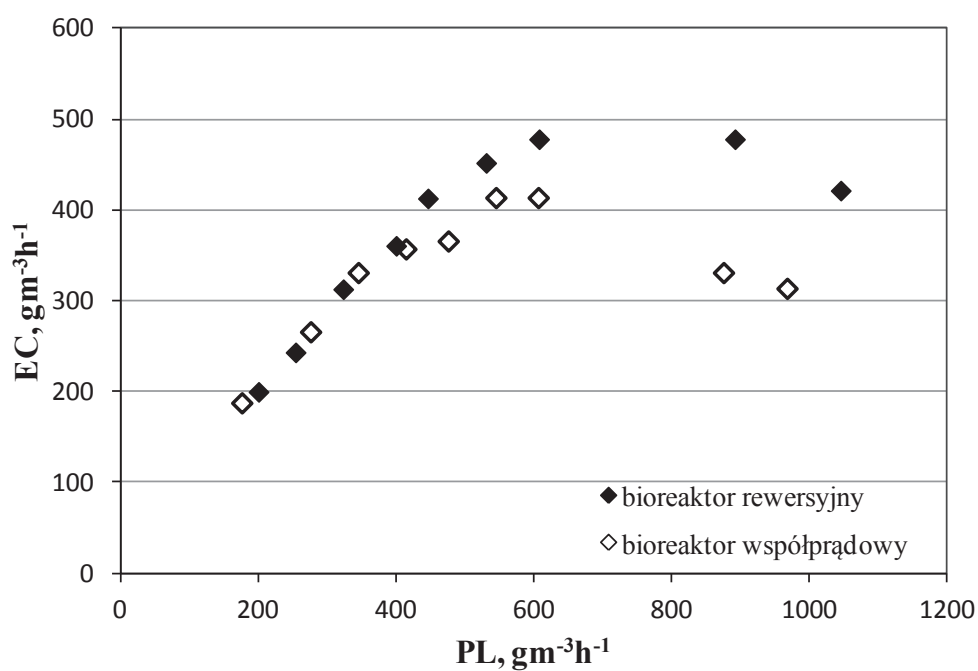
Bioreaktory strużkowe pracować mogą zarówno przy współprądowym, jak i przeciwpładowym przepływie gazu i cieczy. Większość publikacji przeglądowych podaje, iż kierunek przepływu gazu w stosunku do cieczy nie ma istotnego wpływu na efektywność instalacji mikrobiologicznego oczyszczania gazów [14], [16]. Znalaziono tylko dwie publikacje, w których porównano wyniki uzyskane przy współprądowym i przeciwpładowym przepływie faz. Lopez i wsp. [17] badając proces usuwania organicznych związków siarki z powietrza stwierdzili, że w prowadząc proces w obojętnym środowisku lepsze efekty odsiarczania gazu uzyskano w aparacie pracującym we współprądzie, natomiast w procesie prowadzonym w środowisku kwaśnym kierunki przepływu faz nie miały znaczenia. Z kolei w pracy [6] większą zdolność eliminacji styrenu wykazał reaktor pracujący w przeciwpładzie; dla przeciwpład EC_{max} = 5,22 kg_{styrenu} · m⁻³ · dzien⁻¹, a dla współprądu EC_{max} = 4,69 kg_{styrenu} · m⁻³ · dzien⁻¹.

W większości prac, w których modelowane są procesy zachodzące na złożu bioreaktora strużkowego czynione jest założenie, że aktywna biomasa rozłożona jest równomiernie wzdłuż aparatu. Tymczasem eksperymenty, w czasie których pobierano próbki biomasy na różnych wysokościach złoża wykazały fałszywość tego założenia [32]. Stwierdzono, że efektem długotrwałej pracy bioreaktora z jednokierunkowym przepływem zanieczyszczonego gazu jest znaczne zróżnicowanie aktywności i ilości akumulowanej biomasy w przestrzeni tego reaktora. Potwierdzają to również wyniki naszych prac nad usuwaniem styrenu z powietrza. Symulacje numeryczne, przeprowadzone z użyciem dwu-substratowego modelu procesu (zarówno stężenie styrenu jak i tlenu wpływa na szybkość procesu biodegradacji) wykazały, że największa grubość aktywnego biofilmu występuje ~0,1-0,15 m od wlotu zanieczyszczonego powietrza do reaktora (rys. 4).

Uzyskanie równomiernego rozmieszczenia mikroorganizmów oraz utrzymanie ich wysokiej aktywności w całym złożu możliwe jest, gdy zostaną wprowadzone okresowe zmiany kierunku przepływu gazu przez reaktor (ang. reverse flow, RF; flow-directional-switching, FDS). He wraz z współpracownikami [10] porównał przebieg procesu usuwania toluenu z gazu w bioreaktorze współprądowym i w bioreaktorze, w którym okresowo zmieniano kierunek przepływu gazu (ang. reverse flow reactor RFR). Gdy obciążenie złoża zanieczyszczeniem na wlocie do reaktora (PL⁰) nie przekraczało 400 g · m⁻³ · h⁻¹, oba reaktory pracowały z porównywalną wydajnością, jednak przy większych obciążeniach, wyższą wydajność oczyszczania, nawet o 17%, uzyskano w reaktorze RFR. Autorzy uważają, że różnica wynika z różnych ilości biomasy i różnych aktywności mikroorganizmów bytujących w ostatnich sekcjach obydwu reaktorów [33]. Podobne wnioski przedstawiono w pracach [34] (usuwanie toluenu z powietrza, rys. 5) i [35] (usuwanie CS₂ z powietrza).



Rys. 4. Profil efektywnej grubości biofilmu wzdłuż złoża
 Fig. 4. Profile of the effective biofilm thickness along the bed



Rys. 5. Porównanie wydajności usuwania toluenu z powietrza uzyskanych w bioreaktorze współprądowym i w bioreaktorze rewersyjnym, w oparciu o dane zamieszczone w pracy [34]
 Fig. 5. Comparison of the toluene elimination capacity of a co-current bioreactor and a reverse flow bioreactor based on data included in the paper [34]

W reaktorach typu RFR obserwowano także odrywanie się nadmiaru biomasy tuż po zmianie kierunku przepływu gazu, co także może wpływać na poprawę stabilności działania reaktora [36].

2.3 SYMULACJE PRZERW W PRACY INSTALACJI

Rzeczywiste strumienie gazów odlotowych charakteryzują zmienne stężenia zanieczyszczeń, stąd wielu eksperymentatorów w trakcie prowadzonych badań symuluje podobne sytuacje. W świetle zaostrzających się przepisów dotyczących emisji LZO, istotne są zwłaszcza informacje związane z warunkami przywrócenia pełnej sprawności reaktora.

Możliwe warianty zakłóceń prawidłowej pracy bioreaktora to:

- przeciążenie złoża zanieczyszczeniem – nagły, znaczny wzrost stężenia substratów w gazie wpływającym do aparatu.

Alijenad i wsp. [4] symulowali przeciążenie złoża toluenem, zwiększając PL^0 4,5–krotnie (z 84 do 380 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$), co spowodowało natychmiastowy spadek RE z 92 na 53%. Aby sprawdzić, czy układ jest w stanie powrócić do poprzedniej sprawności, ponownie obniżono stężenie toluenu do 2,1 $g \cdot m^{-3}$. Już po dwóch godzinach układ osiągnął 90% poprzedniej sprawności [4].

San Valero i wsp. [22], dla procesu usuwania styrenu z powietrza, testowali dwa cykle przeciążenia reaktora zanieczyszczeniem w aparacie pracującym w układzie z dodatkową fazą organiczną:

- a) 4 razy, w odstępie 2 godzin, zmieniano stężenie styrenu z 0,0997 $g \cdot m^{-3}$ na 0,698 $g \cdot m^{-3}$ – RE drastycznie obniżyło się z 75 na 20%
- b) 3 razy powtórzono sekwencję stężeń 0,0997; 0,4496; 0,199; 0,5991; i 0,35 $g \cdot m^{-3}$ – tym razem RE spadło do 40%.

Po ustaleniu stężenia styrenu na poziomie 36 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ wystarczyła doba, aby skuteczność eliminacji zanieczyszczenia wzrosła do 85%.

- *Brak zanieczyszczenia we wprowadzanym gazie – przez reaktor przepływa strumień powietrza i cyrkuluje ciecz.*

Salamanca i wsp. [37] wstrzymali podaż cykloheksanu na 7 dni. Po 4 dniach właściwej pracy bioreaktora stwierdzili, że jego sprawność obniżyła się o 10%, lecz po kolejnych dwóch dniach reaktor odzyskał dawną sprawność. Eksperyment powtórzono, lecz tym razem w okresie przestoju nie dostarczano mikroorganizmom soli mineralnych. Czas readaptacji wydłużył się do 14 dni.

Alinejad i wsp. [4] zaburzyli na kilka godzin pracę instalacji, w której eliminowano z powietrza toluen; w nocy przez aparat przepuszczano jedynie czyste powietrze. Po uruchomieniu dozowania toluenu, RE osiągnęło wartość 98%, a następnie sukcesywnie spadało do 87% by ostatecznie ustabilizować się na poziomie 92%. Początkowa, wysoka wartość RE nie była więc wynikiem wyjątkowej aktywności mikroflory, lecz absorpcji toluenu w cieczy [4].

- *Do reaktora wprowadzane jest czyste powietrze, brak cyrkulacji cieczy.*

Alinejad i wsp. [4], którzy przeprowadzili taką próbę dla procesu biodegradacji toluenu, stwierdzili, że po przywróceniu regularnej pracy instalacji osiągnięto sprawność oczyszczania bliską 100%; czas obserwacji trwał jedynie 3 godziny, więc można obawiać się, że układ nie zdążył osiągnąć stanu równowagi.

Sempere i wsp. [38] obserwowali pracę bioreaktora, w którym biodegradowano mieszaninę rozpuszczalników. W trakcie przerw trwających 2 dni w tygodniu, a następnie 21 dni, utrzymywano minimalne zraszanie złoża (15 minut w ciągu doby). Po dłuższej przerwie (urlopowej), wskutek dezaktywacji szlaku metabolicznego lub wyginięcia części populacji mikroorganizmów, biofilm utracił częściowo zdolność do biodegradacji metylo-etylo ketonu. Łatwiej biodegradowalne substancje, takie jak etanol i octan etylu, nadal były rozkładane z wysoką skutecznością.

- *Brak strumienia gazu, tylko recyrkułuje ciecz* [4].
Tym razem sprawność instalacji po przywróceniu regularnej pracy początkowo była niska (tylko 50%), lecz po 3 godzinach wzrosła jednak do 95%.
- *Całkowite zatrzymanie bioreaktora, brak strumienia gazu i strumienia cieczy.*
Jest to najczęściej symulowana sytuacja. Czas niezbędny do reaktywacji aktywności biofilmu, w zależności od biodegradowalnego związku i czasu trwania bezruchu, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Czas reaktywacji bioreaktora strużkowego
Table 2. Reactivation time of the trickle-bed bioreactor

| mikroorganizmy | związek | czas bezruchu | czas reaktywacji | literatura |
|--------------------|------------------|---------------|------------------------------|------------|
| <i>R. eutropha</i> | toluen | noc | 45 minut | [4] |
| osad czynny | toluen | 24 godziny | 2,5 godziny RFR 2 godziny | [34] |
| | toluen | 48 godzin | 9 godzin RFR 2,5 godziny | |
| | benzen | 2 dni | 1 godzina | [39] |
| osad czynny | styren | 3 dni | 14 godzin | [40] |
| osad czynny | styren | 20 dni | 10 godzin | [41] |
| osad czynny | H ₂ S | 2 miesiące | 8 dni | [42] |
| | NH ₃ | | | |
| | LZO | | | |

Wyniki przedstawionych powyżej testów wskazują, że krótkotrwałe przerwy w zasilaniu bioreaktora obiema fazami, czy też przeciążenie złoża zanieczyszczeniem

– o ile nie spowoduje zatrucia mikroorganizmów – powodują chwilowy spadek efektywności procesu, jednak przywrócenie złoża do poprzedniej aktywności jest nie tylko możliwe, ale zajmuje najczęściej nie więcej niż kilka godzin. W przypadku dłuższych przerw konieczne jest zabezpieczenie dostępności tlenu i wody, w ilościach niezbędnych dla podtrzymania przemian podstawowych mikroorganizmów.

2.4 ROZWIĄZANIA POPRAWIAJACE WYDAJNOŚĆ BIOREAKTORA

W celu uzyskania coraz lepszych efektów eliminacji zanieczyszczeń z gazów metodami biologicznymi prowadzi się badania zarówno nad pozyskiwaniem i poznaniem potrzeb wysoce aktywnych mikroorganizmów, wstępnym przygotowaniem gazów doprowadzanych do bioreaktora oraz związkami poprawiającymi rozpuszczalność hydrofobowych zanieczyszczeń w wodzie.

Działania poprawiające wydajność bioreaktora strużkowego to:

Zastosowanie jednostki pomocniczej

Popularnie stosowanymi urządzeniami w charakterze jednostki pomocniczej (reaktor wstępnej obróbki gazu) są adsorbery i fotoreaktory. Układ adsorber-bioreaktor zastosowano do usuwania z powietrza LZO emitowanych w wytwórni mebli [43] oraz mieszaniny heksanu, benzenu i metanolu [44]. Jednostka adsorpcyjna składała się z dwóch złóż wypełnionych węglem aktywnym, pracujących naprzemiennie; gdy na jednym zachodziła adsorpcja zanieczyszczenia to z drugiego złoża zanieczyszczenia były desorbowane strumieniem powietrza i kierowane do bioreaktora. Co 4 godziny adsorber zmieniał się w desorber, a desorber w adsorber. Porównanie wyników pracy bioreaktora i układu adsorber-bioreaktor wykazało, że w odniesieniu do metanolu i benzenu efekty są porównywalne, zaś w odniesieniu do heksanu dodatkowe zastosowanie adsorbera okazało się efektywniejsze. Rozwiązanie takie jest także korzystne, gdy strumień oczyszczanego powietrza cechuje zmienna zawartość zanieczyszczeń.

Drugi typ aparatów wykorzystywanych jako reaktory wstępne to fotoreaktory. Po roku badań, prowadzonych z użyciem BTF w jednej z wytwórni tworzyw sztucznych Alvarez i wsp. [13] wprowadzili katalityczny reaktor UV jako reaktor wstępny przed BTF. Przed modernizacją na złożu rozwinęła się aktywna mikroflora, a sprawność oczyszczania osiągnęła wartość $RE = 75,6\%$. Niestety, rozbudowa instalacji nie wpłynęła na poprawę jej skuteczności (mniej niż 5% LZO było rozkładanych w reaktorze UV). Autorzy stwierdzili, że przyczyną tego są półprodukty katalitycznego utleniania styrenu, blokujące aktywne centra katalizatora. Odmienne wyniki uzyskali Runye i wsp. stosując zintegrowany układ UV-BTF. Dla bardzo wysokich wartości obciążenia złoża zanieczyszczeniem ($PL = 478 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) autorzy uzyskali maksymalną wartość EC rzędu $309 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, co odpowiada 65% sprawności procesu. Zdaniem autorów, lepsza skuteczność zintegrowanego układu UV-BTF jest wynikiem powstawania pod wpływem promieni UV związków łatwiej biodegradowalnych [29]. Połączenie bioreaktora z fotoreaktorem z powodzeniem stosowane jest także do usuwania LZO z gazów nie zawierających tlenu [45]. Wadą

tego rozwiązania jest niebezpieczeństwo tworzenia się związków bardziej toksycznych dla środowiska niż te, które wprowadzono do fotoreaktora [46].

Inną propozycją jest umieszczenie bioreaktora strużkowego w stałym polu magnetycznym. Quan i wsp. [8] testowali w ten sposób efektywność procesu biodegradacji TCE. Najkorzystniejsze wyniki (RE = 92,2%) uzyskano stosując indukcję magnetyczną na poziomie 60 mT. Brak na razie bliższych danych odnośnie mechanizmu procesu.

Wprowadzenie substancji pomocniczych

Jak już wcześniej wspomniano, transport zanieczyszczenia z fazy gazowej do ciekłej oraz jego rozkład przez mikroorganizmy to dwa najważniejsze etapy procesu biooczyszczania gazów. W zależności od charakteru zanieczyszczenia, etapem limitującym cały proces jest albo transport masy (związki hydrofobowe), albo kinetyka reakcji mikrobiologicznej (związki hydrofilowe). LZO hydrofilowe (alkohole, ketony, estry) są łatwo biodegradowalne, a bezwymiarowa stała Henry'ego tych substancji ma wartość 0,0001-0,099. Hydrofobowe LZO (alkany, alkeny, związki aromatyczne) są trudno biodegradowalne, a stała Henry'ego tych substancji mieści się w zakresie 1-70 [46,47].

Proces biodegradacji związku hydrofobowego w bioreaktorze strużkowym usprawnia:

- wprowadzenie fazy organicznej,
- wprowadzenie surfaktantów,
- wprowadzenie pomocniczego związku hydrofilowego.

Jako dodatkową fazę organiczną w BTF można zastosować związek, który jest nietoksyczny dla mikroorganizmów, nie ulega biodegradacji, jest stosunkowo tani, wykazuje wysokie powinowactwo do zanieczyszczenia, nie miesza się z wodą (Non Aqueous Phase, NAP). Warunki te spełniają oleje silikonowe i heksadekan [47,48,12]. Wprowadzenie do bioreaktora oleju silikonowego spowodowało wzrost zdolności eliminacji styrenu przez szczep *Ralstonia eutropha* z 70 do 110 g·m⁻³h⁻¹ [18], a przez *Sporothrix variecibatus* z 172,8 do 670 g·m⁻³h⁻¹ [49]. Ponadto, w zależności od zastosowanego materiału biologicznego, proces biodegradacji LZO może zachodzić zarówno w fazie wodnej, jak i fazy hydrofobowej. Co więcej, wykazano, że aktywność biomasy hydrofobowej jest na ogół wyższa niż hydrofilowej, a zmiana hydrofobowości komórek może być parametrem indukowanym [50].

W tabeli 3 podano przykłady procesów biodegradacji LZO prowadzonych w bioreaktorach strużkowych z udziałem fazy hydrofobowej. W tabeli tej symbolem EC_{imp} określono procentowy wzrost wartości wydajności eliminacji zanieczyszczenia w stosunku do układu badawczego, w którym nie stosowano substancji hydrofobowej.

Tabela 3. Przykładowe procesy z zastosowaniem NAP – stałe warunki operacyjne dla bioreaktorów strużkowych

Table 3. Examples of processes using NAP – fixed operating conditions for trickle-bed bioreactors

| NAP | Ilość NAP w reaktorze % | LZO | Mikroorganizmy | C_g^0 $g \cdot m^{-3}$ | PL^0 $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ | EC $g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$ | EC_{imp} % | Źródło |
|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|--------|
| Olej silikonowy | 10 | CH_2Cl_2 | <i>Hyphomicrobium KDM2 i KDM4</i> | 13,8 | 550 | 200 | 25 | [51] |
| Olej silikonowy | 10 | styren | <i>Sporothrix varicibatus</i> | 2,2 | 400 | 350 | 120 | [49] |
| Olej silikonowy | 5 | α -pinen | Konsorcjum wyizolowane z biofiltra z obecnością grzyba <i>Ophiostoma stenoceras</i> | 7,7 | 464 | 464 | 100 | [52] |
| Olej silikonowy | 10 | metan | Konsorcjum metanotroficzne izolowane z osadu czynnego | 11,1 | 131 | 51 | 131 | [53] |

Surfaktanty to substancje adsorbujące się na granicy faz i zmieniające właściwości powierzchniowe cieczy, w których są rozpuszczone. Gdy surfaktant jest biodegradowalny, unika się wprowadzania do środowiska nowego zanieczyszczenia. Obok powszechnie stosowanych w procesach biooczyszczania chemicznych surfaktantów takich jak SDS (dodecylosiarczan sodu), Triton X100 czy Tween 20 stosowane są także saponiny czyli biosurfaktanty [21,46]. Wyniki wstępnych testów surfaktantów chemicznych, przeprowadzonych przez zespół Chenga i wsp. [54] zdecydowały, że do badań procesu biodegradacji n-heksanu, prowadzonych w bioreaktorze strużkowym, wybrano SDS. Testy prowadzono równolegle w dwóch reaktorach strużkowych, przy czym tylko do jednego z reaktorów dodawano wymienione powyżej surfaktanty. Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dodając 0,1 CMC surfaktantu SDS ($RE = 70\%$, wyższe o 12% od uzyskanego w reaktorze porównawczym i $EC=50,4 g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$, wyższe o $\sim 10\%$). Podobnie, zastosowanie saponin zwiększyło RE o 30% w porównaniu do bioreaktora pracującego bez dodatku surfaktantu w procesie biodegradacji n-heksanu; dodatek saponin zmniejszył również szybkość akumulacji biomasy w złożu [19].

Obecność związku hydrofilowego w mieszaninie ze związkiem hydrofobowym poprawia biodostępność związku hydrofobowego [46]. Jako modelową mieszaninę związku hydrofobowego z hydrofilowym wybrano mieszaninę metanolu i heksanu [44]. W trakcie jej biodegradacji uzyskano RE wyższe niż w przypadku wprowadzenia do bioreaktora surfaktantu czy benzenu.

Bioreaktory strużkowe mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie także w innych dziedzinach przemysłu. Bazując na uzyskanej wiedzy będzie możliwe

zaimplementowanie tej technologii do eliminacji zanieczyszczeń z zakładów petrochemicznych [55], oczyszczania ścieków farmaceutycznych [56,57] czy biotransformacji substancji traktowanych dotychczas jako odpad (produkcja kwasu glikolowego [58]).

3. WNIOSKI

- Bioreaktory strużkowe są z powodzeniem stosowane do eliminacji z gazów lotnych związków organicznych (np. BTEX, styren, heksan), związków azotowych (np. trietyloamina) oraz H_2S .
- Badania laboratoryjne i w skali półtechnicznej dostarczają użytecznych informacji umożliwiających poprawne projektowanie, przenoszenie skali i kontrolę prowadzonego procesu.
- Niezbyt liczne badania, dotyczące przebiegu procesu usuwania związków organicznych z powietrza w reaktorach o zmiennym kierunku przepływu, wykazały, że taki sposób prowadzenia procesu zapewnia równomierne rozłożenie biomasy w złożu, wyższą aktywność metaboliczną bakterii w każdej strefie reaktora, wyższe wartości wydajności (EC) i skuteczności (RE) eliminacji zanieczyszczenia.
- Biorąc pod uwagę kwestie ekonomiczne i skuteczność usuwania zanieczyszczenia, w rzeczywistych operacjach ważne jest przeprowadzenie stosownych symulacji przerw w pracy instalacji biooczyszczania gazów. Jak wynika z badań aktywności biofilmu, w sytuacjach awaryjnych ważne jest utrzymanie przepływu powietrza (dostępność tlenu) i chociaż okresowe zraszanie złoża.
- Stosowane strategie prowadzenia i kontroli pracy bioreaktora np. wstępna obróbka strumienia gazu, wprowadzenie surfaktantów lub fazy hydrofobowej zapewniają zwiększenie wydajności procesu i poprawę jakości strumienia opuszczającego bioreaktor.

OZNACZENIA – SYMBOLS

| | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C_g^0 | – stężenie substratu w gazie na wlocie do reaktora, $g \cdot m^{-3}$ inlet substrate concentration in gas |
| C_g^H | – stężenie substratu w gazie na wylocie z reaktora, outlet substrate concentration in gas |
| EC | – wydajność usuwania zanieczyszczenia elimination capacity |
| PL | – obciążenie złoża zanieczyszczeniem, $g \cdot m^{-3}h^{-1}$ pollutant load |

| | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| RE | – sprawność procesu, % removal efficiency |
| V_b | – objętość złoża, m^3 bed volume |
| V_g^* | – objętościowe natężenie przepływu gazu, $m^3 \cdot h^{-1}$ volumetric gas flow rate |
| V_l^* | – natężenie przepływu cieczy, $m^3 \cdot h^{-1}$ liquid flow rate |
| δ | – efektywna grubość biofilmu, m effective thickness of biofilm |
| τ_g | – czas przebywania gazu w złożu, s empty bed residence time, EBRT |

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Borowicz K., Toksyczne powietrze; *Środowisko* 23 (455)/2011.
- [2] Dimitriadis B., 1997. Photochemical smog and solvents. *Metal. Finishing*, 95, 55-59.
- [3] Ma J., Xu X., Zhao C., Yan P., 2012. A review of atmospheric chemistry research in China: photochemical smog, haze pollution, and gas-aerosol interactions. *Adv. Atmos. Sci.*, 29, 1006-1026.
- [4] Alinejad A., Zamir S.M., Shojaosadati S.A., 2017. Different strategies for transient-state operation of a biotrickling filter treating toluene vapor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 101, 3451-3462. DOI: 10.1007/s00253-016-8075-6.
- [5] Schmidt T., Anderson W.A., 2017. Biotrickling filtration of air contaminated with 1-Butanol. *Environments*, 4, 57. DOI: 10.3390/environments4030057.
- [6] Moon C., Lee E.Y., Park S., 2010. Biodegradation of gas-phase styrene in a high-performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium. *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, 15, 512-519. DOI: 10.1007/s12257-009-3014-3.
- [7] Wu H., Yin Z., Quan Y., Fang Y., Yin C., 2016. Removal of methyl acrylate by ceramic-packed biotrickling filter and their response to bacterial community. *Bioresour. Technol.*, 209, 237-245. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.009.
- [8] Quan Y., Wu H., Yin Z., Fang Y., Yin C., 2017. Effect of static magnetic field on trichloroethylene removal in a biotrickling filter. *Bioresour. Technol.*, 239, 7-16. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.121.
- [9] Schiavon M., Ragazzi M., Rada E.C., Torretta V., 2015. Air pollution control through biotrickling filters: a review considering operational aspects and expected performance. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 36, 1143-1155. DOI: 10.3109/07388551.2015.1100586.
- [10] He Z., Zhou L., Li G., Zeng X., An T., Sheng G., Fu J., Bai Z., 2009. Comparative study of the eliminating of waste gas containing toluene in twin biotrickling filters packed with molecular sieve and polyurethane foam. *J. Hazard. Mater.*, 167, 275-281. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.116.
- [11] Mirmohammadi M., Sotoudeheian S., Bayat R., 2017. Triethylamine removal using biotrickling filter (BTF): effect of height and recirculation liquid rate on BTFs performance. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 1615-1624. DOI: 10.1007/s13762-017-1273-7.
- [12] Kennes C., Rene E.R., Veiga M.C., 2009. Bioprocess for air pollution control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 84, 1419-1436. DOI: 10.1002/jctb.2216.
- [13] Álvarez-Hornos F.J., Martínez-Soria V., Marzal P., Izquierdo M., Gabaldón C., 2017. Performance and feasibility of biotrickling filtration in the control of styrene industrial air emissions. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 119, 329-335. DOI:10.1016/j.ibiod.2016.10.016.

- [14] Vikrant K., Kim K.-H., Szulejko J.E., Pandey S.K., Singh R.S., Giri B.S., Brown R. J. C., Lee S.-H., 2017. Bio-filters for the treatment of VOCs and odors – A review. *AJAE*, 11, 139-152. DOI: 10.5572/ajae.2017.11.3.139.
- [15] Saxena R. Rahul, 2016. Biological oxidation for treatment of VOCs—A review. *Res. J. Chem. Sci.*, 6, 54-62.
- [16] Mudliar S., Giri B., Padoley K., Satpute D., Dixit R., Bhatt P., Pandey R., Juwarkar A., Vaidya A., 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review. *J Environ Manage.*, 91, 1039-1954. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.01.006.
- [17] López L.R., Bezerra T, Mora M., Lafuente J., Gabriel D., 2016. Influence of trickling liquid velocity and flow pattern in the improvement of oxygen transport in aerobic biotrickling filters for biogas desulfurization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91, 1031-1039. DOI: 10.1002/jctb.4676.
- [18] Zamir S.M., Babatabar S., Shojaosadati S.A., 2015. Styrene vapor biodegradation in single- and two-liquid phase biotrickling filters using *Ralstonia eutropha*. *Chem. Eng. J.*, 268, 21-27. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.040.
- [19] Tu Y., Yang C., Cheng Y., Zeng G., Lu L., Wang L., 2015. Effect of saponins on n-hexane removal in biotrickling filters. *Bioresour. Technol.*, 175, 231-238. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.039.
- [20] Pérez M.C., Álvarez-Hornos F.J., Portune K.J., Gabaldón C., 2015. Abatement of styrene waste gas emission by biofilter and biotrickling filter: comparison of packing materials and inoculation procedures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 99, 19-32. DOI:10.1007/s00253-014-5773-9.
- [21] Song T., Yang C., Zeng G., Yu G., Xu Ch., 2011. Effect of surfactant on styrene removal from waste gas streams in biotrickling filters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87, 785-790. DOI: 10.1002/jctb.3717.
- [22] San-Valero Tornero P., Gabaldón C., Peña-roja J.M. Quijano G. 2017. Enhanced styrene removal in a two-phase partitioning bioreactor operated as a biotrickling filter: Towards full-scale applications. *Chem. Eng. J.*, 309, 588-595. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.054.
- [23] Sun Z., Yang B., Wang L., Ding C., Li Z., 2017. Toluene-styrene secondary acclimation improved the styrene removal ability of biotrickling filter. *Chem. Spec. Bioavailab.*, 29, 54-59. DOI:10.1080/09542299.2017.1301219.
- [24] Gąszczak A. 2015. Kinetyka mikrobiologicznego rozkładu wybranych lotnych związków organicznych. Praca doktorska. IICH PAN, Gliwice.
- [25] Szczyrba E., Szczołka A., Bartelmus G. 2016. Modelling of aerobic biodegradation of phenol by *Stenotrophomonas maltophilia* KB2 strain. *Proceedings of ECOpole 10(2)*, 533-543. DOI: 10.2429/proc.2016.10(1)057
- [26] Yang C., Yu G., Zeng G., Yang H., Chen F., Jin C., 2011. Performance of biotrickling filters packed with structured or cubic polyurethane sponges for VOC removal. *J. Environ. Sci., (China)*, 23, 1325-1333.
- [27] Lebrero R., Rodríguez E., Estrada J.M., García-Encina P.A., Muñoz R., 2012. Odor abatement in biotrickling filters: Effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal. *Bioresour. Technol.*, 109, 38-45. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.01.052.
- [28] Mirmohammadi M., Bayat R., Shirazi H.K., Sotoudeheian S., 2014. Effect of empty bed residence time on biotrickling filter performance: Case study-triethylamine. *Int. J. Environ. Technol.*, 11, 183-190. DOI: 10.1007/s13762-013-0382-1.
- [29] Runye Z., Christian K., Zhuowei C., Lichao L., Jianming Y., Jianmeng C., 2015. Styrene removal in a biotrickling filter and a combined UV - biotrickling filter: Steady- and transient-state performance and microbial analysis. *Chem. Eng. J.*, 275, 168-178. DOI:10.1016/j.cej.2015.04.016.
- [30] Sempere F., Martínez-Soria V., Palau J., Peña-Roja J.M., San-Valero P., Gabaldón C., 2011. Effects of nitrogen source and empty bed residence time on the removal of styrene gaseous emissions by biotrickling filtration. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 34, 859-867. DOI:10.1007/s00449-011-0536-9.

- [31] Dehghanzadeh R., Torkian A., Bina B., Poormoghaddas H., Kalantary A. 2005. Biodegradation of styrene loaded waste gas stream using a compost-based biofilter. *Chemosphere* 60:434–439. DOI:
- [32] Song J., Kinney K.A., 2000. Effect of vapor-phase bioreactor operation on biomass accumulation, distribution, and activity: linking biofilm properties to bioreactor performance. *Biotechnol. Bioeng.*, 68, 508-516. DOI:10.1002/(SICI)1097-0290(20000605)68:5<508::AID-BIT4>3.0.CO;2-P.
- [33] He S., Wang L., Xu J., Yin N., 2012. Comparison of the purification performance and microbial community functional diversity in flow-directional-switching and unidirectional-flow biotrickling filters. *J. Air Waste Manage.*, 62, 1203-1207. DOI: 10.1080/10962247.2012.700900.
- [34] Wang L., He S., Xu J., Li J., Mao Z., 2013. Process performance of a biotrickling filter using a flow-directional-switching method. *Clean - Soil Air Water*, 41, 522-527.
- [35] Rojo N., Gallastegui G., Barona A., Elías A., 2013. Reverse-flow strategy in biofilters treating CS₂ emissions. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 36, 389-397. DOI:10.1007/s00449-012-0795-0.
- [36] Hassan A.A., Sorial G.A., 2008. n-Hexane biodegradation in trickle-bed air biofilters. *Water Air Soil Pollut: Focus*, 8, 287-296. DOI: 10.1007/s11267-007-9149-3.
- [37] Salamanca D., Dobsław D., Engesser K.-H., 2017. Removal of cyclohexane gaseous emissions using a biotrickling filter system. 176, 97-107. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.078.
- [38] Sempere F., Gabaldón C., Martínez-Soria V., Marzal P., Penya-Roja J.M., Álvarez-Hornos F.J., 2008. Performance evaluation of a biotrickling filter treating a mixture of oxygenated VOCs during intermittent loading. *Chemosphere*, 73, 1533-1539. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.037.
- [39] Hassan A.A., Sorial G.A., 2009. Biological treatment of benzene in a controlled trickle-bed air biofilter. *Chemosphere*, 75, 1315-1321. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.008.
- [40] Ren A., He H., Guo B., Lv X., 2014. Styrene degradation by biotrickling filters with mixed and single packings. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 373-379.
- [41] Kim D., Cal Z., Sorial G.A., 2005. Evaluation of trickle-bed air biofilter performance under periodic stressed operating conditions as a function of styrene loading. *J. Air Waste Manage.*, 55, 200-209. DOI: 10.1080/10473289.2005.10464611.
- [42] Yang Z., Liu J., Cao J., Sheng D., Cai T., Li J., 2017. A comparative study of pilot-scale biotrickling filters with counter- and cross-current flow patterns in the treatment of emissions from chemical fibre wastewater treatment plant. *Bioresour. Technol.*, 243, 78-84. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.06.060
- [43] Martínez-Soria V., Gabaldón C., Penya-Roja J.M., Palau J., Álvarez-Hornos F.J., Sempere F., Sariano C., 2012. Performance of a pilot-scale biotrickling filter in controlling the volatile organic compound emissions in a furniture manufacturing facility. 59, 998-1006. DOI: 10.3155/1047-3289.59.8.998.
- [44] Zehraoui A., Sorial G.A., 2015. Treatment of dynamic mixture of n-Hexane, Benzene, and Methanol and fungi community characterization in an integrated scheme of cyclic adsorption/desorption beds and trickle bed air biofilter. *SWR.*, 8, 31-40.
- [45] Akmirza I., Pascual C., Carvajal A., Pérez R., Muñoz R., Lebrero R., 2017. Anoxic biodegradation of BTEX in a biotrickling filter. *Sci. Total Environ.*, 587-588, 457-465. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.130.
- [46] Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G., 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.*, 34, 1091-1102. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.06.007.
- [47] Ferdowsi M., Ramirez A.A., Jones J.P., Heitz M., 2017. Elimination of mass transfer and kinetic limited organic pollutants in biofilters: A review. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 119, 336-348. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.10.015
- [48] Sarzyński R., Kaleta J., Kolarczyk H., 2014. Improvement of vocs biofiltration in bioreactors containing partitioning phase with hydrophobic properties. *Prace Nakowe IICH*, 18, 73-93.

- [49] Rene E.R. 2011. Styrene removal from polluted air in one and two-liquid phase biotrickling filter: steady and transient-state performance and pressure drop control.
- [50] Muñoz R., Quijano G., Revah S., Two-phase partitioning bioreactors: towards a new generation of high-performance biological processes for VOC and CH₄ abatement. *Electronic Journal of Energy and Environment* 2014, 2, 1.
- [51] Bailón L., Nikolausz M., Kästner M., Veiga M.C., Kennes C., Removal of dichloromethane from waste gases in one- and two-liquid-phase stirred tank bioreactors and biotrickling filters. *Water Res.* 2009, 43, 11.
- [52] Montes M., Veiga M.C., Kennes C., Two-liquid-phase mesophilic and thermophilic biotrickling filters for the biodegradation of α -pinene. *Bioresource Technol.* 2010, 101, 9493.
- [53] Rocha-Rios J., Bordel S., Hernández S., Revah S., Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chem. Eng. J.* 2009, 152, 289.
- [54] Cheng Y., He H., Yang C., Zeng G., Li X., Chen H., Yu G., 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.*, 34, 1091-1102. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2016.06.007.
- [55] Zhao, Lan, Shaobin Huang, and Zongmin Wei. 2014. A demonstration of biofiltration for voc removal in petrochemical industries. *Environ. Sci.- Proc. Imp.* 16, 1001. <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3em00524k>.
- [56] Balasubramanian P., Ligy Philip, S. Murty Bhallamudi. 2012. Biotrickling filtration of voc emissions from pharmaceutical industries. *Chem. Eng. J.*, 209, 102-112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.020>.
- [57] Hu J., Zhang L., Chen J., Luo Y., Sun B., Chu G., 2016. Performance and microbial analysis of a biotrickling filter inoculated by a specific bacteria consortium for removal of a simulated mixture of pharmaceutical volatile organic compounds *Chem.Eng.J.*, 304, 757-765. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.078
- [58] Li X.Z., Hauer B., Rosche B., 2013. Catalytic biofilms on structured packing for the production of glycolic acid. *J. Microbiol. Biotechnol.*, 23, 195-204. DOI: 10.4014/jmb.1207.07057.

AGNIESZKA GAŚCZAK, RAFAŁ SARZYŃSKI, HANNA KOLARCZYK, GRAŻYNA BARTELMUS

METHODS OF AIR PURIFICATION INTENSIFICATION IN THE TRICKLE-BED BIOREACTOR

Excessive amounts of volatile organic compounds (VOCs) and odorants emitted into the air are highly dangerous to human health as well as to ecological systems. Many technologies for waste gases purification have been developed in recent years, also based on microbiological reactions. It is estimated that about 10% of all gas emissions could be purified using biological methods.

The paper reviews the latest literature devoted especially to trickle-bed bioreactors, which are successfully used to eliminate volatile organic compounds (BTEX, styrene, hexane), nitrogen compounds (triethylamine) and H₂S from off-gases. The reference studies are analyzed in terms of the factors affecting the activity of microorganisms and operational conditions, especially with respect to the removal efficiencies (REs) and the elimination capacities (ECs).

The metabolic activity of the microorganisms in a biological process depends on the simultaneous compliance with several environmental conditions: sufficient amounts of nutrients, adequate range of temperature, pH, moisture and O₂ partial pressure. However, the conditions that favor the bacterial multiplication vary depending on each species of microorganisms, so the recognition of the requirements of selected microorganisms in laboratory tests is essential. The most important operational factors influencing the removal performance in TBB are: inoculum selection and adaptation, empty bed residence time (EBRT), pollutant load (PL), liquid flow rate, and intermittent loadings.

Mass transfer and kinetic limitations are two obstacles to the removal of a pollutants from the gas phase in a biotrickling filter (BTF). The most effective solutions improving biological removal of hydrophobic VOCs, such as addition of surfactants, hydrophilic compounds or non-aqueous liquid phase (NALP) like silicone oil or hexadecane are described.

A recent advance is the combination of single technologies that overcomes the limitations of individual approaches and allows to remove more VOCs and odors. A bioreactor followed by an adsorption unit was shown to be an effective alternative to conventional biotechniques for the attenuation of fluctuating loads of waste gas streams. Another type of reactor which can be chosen as a gas pretreatment prior to the bioreactor is a photoreactor. UV photooxidation convert hydrophobic and recalcitrant compounds into soluble and biodegradable compounds.

Received: 18.10.2017

Accepted: 13.11.2017

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

ROZDZIAŁ MIESZANIN GAZOWYCH PRZY WYKORZYSTANIU CIEKŁYCH MEMBRAN NA PODŁOŻU CERAMICZNYM IMPREGNOWANYM CIECZAMI JONOWYMI

¹Institut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, ul. Gen. Sosnkowskiego 31, 45-272 Opole

W pracy przedstawiono przegląd prac dotyczących rozdziału mieszanin gazowych, a w szczególności wydzielania CO₂ z gazów, przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczami jonowymi (SILM). Omówiono rodzaje podłoża ceramicznego stosowanego w membranach SILM, a także wpływ struktury podłoża na jakość membrany. Pokazano stosowane sposoby nanoszenia (impregnacji) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne.

Słowa kluczowe: usuwanie CO₂, membrana SILM, cieczy jonowe

The paper presents the review of works concerning gas mixture separation, in particular a CO₂ removal from gases, using liquid membrane on ceramic support impregnated with ionic liquids (SILM). The type of ceramic support used in SILM membranes, as well as the influence of the support structure on the quality of the membrane was discussed. The methods used to impregnate the ionic liquid into the ceramic support were shown.

Keywords: CO₂ removal, SILM Membrane, ionic liquids

1. WSTĘP

W ciągu ostatnich kilku dekad powstała cała gama różnych metod separacji CO₂ z mieszanin gazowych. Zaliczyć do nich można absorpcję fizyczną i chemiczną [1,2], adsorpcję [3], separację membranową [4-8], wiązanie chemiczne [9] oraz separację niskotemperaturową [10]. Wraz z pojawieniem się nowych technologii pojawiła się cała

gama nowych materiałów, które mogą znaleźć w nich zastosowanie jak: ciecze jonowe (ILs) [11-14], struktury metalo-organiczne [15] czy hydraty gazowe [16-17].

Obecnie wiodącą metodą separacji CO₂ z gazów jest absorpcja w roztworach amin, która stosowana jest w ok. 90% przypadków przemysłowej separacji CO₂ z gazów. Drugą najczęściej stosowaną metodą jest separacja membranowa, wykorzystywana głównie w procesach wysokociśnieniowego wzbogacania gazu ziemnego oraz w produkcji biogazu [18].

Konwencjonalne metody usuwania ditlenku węgla wykorzystujące odwracalny proces absorpcji w aminach wiążą się ze stratami rozpuszczalnika na skutek parowania, korozyjnością roztworów amin, niską stabilnością termiczną oraz ze znacznymi kosztami energetycznymi [19,20]. Alternatywą może być zastosowanie technologii membranowej, oszczędnej i przyjaznej ekologicznie metody rozdziału.

Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat można w literaturze spotkać doniesienia o badaniach różnych membran, czy procesów membranowych w połączeniu z cieczami jonowymi, włączając w to membrany ciekłe LM, membrany ciekłe na podłożu porowatym SLM, ciecze jonowe na podłożu porowatym (SILMs), membrany ze spolimeryzowanych cieczy jonowych (PIL), czy absorpcję gazu w cieczach jonowych z wykorzystaniem membran (MCs). Wydaje się, że największe zainteresowanie rynku związanego z separacją CO₂ z gazów wiąże się z połączeniem membran i cieczy jonowych. W artykule przedstawiono przegląd prac dotyczących rozdziału mieszanin gazowych, a w szczególności wydzielania CO₂ z gazów, przy wykorzystaniu ciekłych membran na podłożu ceramicznym impregnowanym cieczami jonowymi (SILM).

2. MEMBRANY CIEKŁE

Membraną nazywa się półprzepuszczalną fazę, pełniącą rolę bariery dla transportu masy pomiędzy rozdzielanymi przez nią mieszaninami ciekłymi lub gazowymi. Pojęcie membrany można również rozszerzyć na fazę ciekłą – wówczas membraną ciekłą nazywamy ciecz niemieszającą się zarówno z roztworem zasilającym jak i odbiorczym, która pełni rolę półprzepuszczalnej bariery dla transportu masy pomiędzy nimi. Transport substancji z roztworu wodnego poprzez membranę ciekłą LM w postaci cienkiego filmu oleju rozdzielającego dwie fazy wodne zauważyli po raz pierwszy w 1909 r. F. Haber i Z. Klemensiewicz [21]. J. B. Wittenberg w 1959 r. [22] i P. F. Schollander w 1960 r. [23] opisali transport ułatwiony tlenu przy użyciu filtrów z octanu celulozy wysyconych roztworem hemoglobiny. W 1967 r. pojawiła się pierwsza publikacja dotycząca zastosowania ciekłych membran do separacji jonów metali [24]. Opatentowanie koncepcji emulsyjnych membran ciekłych przez N. Lee w 1968 r. [25] spowodowało znaczny wzrost zainteresowania tą metodą rozdziału. Od tego czasu ukazało się wiele prac dotyczących mechanizmu transportu oraz zastosowania membran ciekłych w hydrometalurgii, biotechnologii, ochronie środowiska, czy też w chemii analitycznej.

Ze względu na postać membrany ciekłe dzielone są na: membrany grubowarstwowe BLM (bulk liquid membranes), membrany emulsyjne ELM (emulsion liquid membra-

nes), membrany polimerowe inkluzyjne (polymer inclusion membrane – PIM) oraz unieruchomione membrany ciekłe (inaczej podparte lub immobilizowane) SLM (supported liquid membranes). Z powyższych typów membran ciekłych w procesach separacji CO₂ z gazów największe zainteresowanie wzbudzają membrany SLM. Membrany ciekłe na nośniku porowatym (SLMs) to membrany, w których selektywna faza ciekła osadzona jest w porach nośnika (supportu) i utrzymywana tam przez siły kapilarne. Główną zaletą SLMs jest duża powierzchnia wymiany masy na jednostkę objętości, mała ilość selektywnej fazy ciekłej na jednostkę objętości, co powoduje, że efektywne, choć kosztowne ciecze mogą być używane w SLMs, oraz znacznie większa efektywność w porównaniu do innych rodzajów membran ciekłych (Parhi [26]). Główną wadą membran ciekłych (SLMs) jest ich mała stabilność (Bernardo i wsp. [27]) powodowana wysychaniem lub odparowywaniem fazy czynnej (ciekłej) z membrany, bądź wypychaniem, czy wydmuchiwanie jej z porów nośnika w wyniku procesów transportu masy. Co prawda zwiększając grubość membrany poprawia się jej stabilność i czas życia, jednakże konsekwencją tego jest zmniejszenie strumienia permeatu.

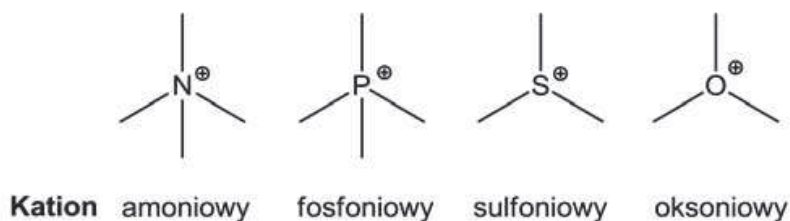
Duże zainteresowanie membranami ciekłymi wynika z wielu zalet, jakimi charakteryzuje się ta metoda rozdziału: niskie zapotrzebowanie rozpuszczalników organicznych w porównaniu z procesami ekstrakcji, stosunkowo duży strumień masy w porównaniu do metod opartych na membranach polimerowych oraz dobra selektywność rozdziału wynikająca z możliwości zastosowania różnych rozpuszczalników organicznych.

3. CIECZE JONOWE

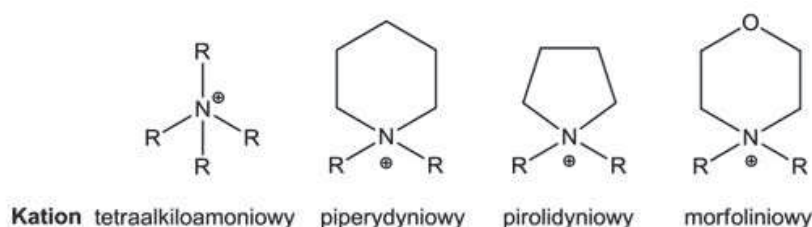
Ciecze jonowe (ang. ILs – ionic liquids) to związki organiczne zbudowane z kationów organicznych oraz anionów organicznych lub nieorganicznych, o temperaturze topnienia poniżej 100°C [28,29]. Kationy w cieczach jonowych najczęściej charakteryzują się niskim stopniem symetrii, w wyniku czego następuje zmniejszenie energii ich sieci krystalicznej, powodując tym samym obniżenie temperatury topnienia. W efekcie, wiele cieczy jonowych występuje w postaci ciekłej już w temperaturze pokojowej. W literaturze nazywano je niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. RTILs – room temperature ionic liquids) [30].

Pierwsza wzmianka o cieczach jonowych pojawiła się w 1914 roku. Walden opisał syntezę azotanu(V) etyloamoniowego [EtNH₃][NO₃] i podał jego podstawowe właściwości fizykochemiczne [31]. Po 20 latach ukazał się patent wskazujący na możliwość zastosowania chlorków 1-etylopirydyniowego oraz 1-benzyl-pirydyniowego do rozpuszczania celulozy [32].

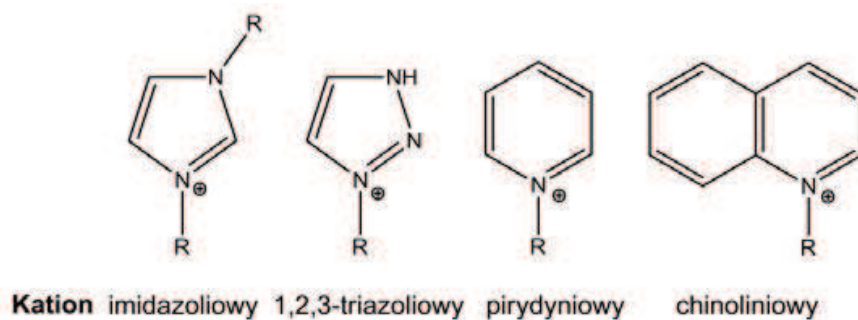
Zgodnie z definicją wszystkie ciecze jonowe są związkami chemicznymi składającymi się z kationu oraz anionu. Biorąc pod uwagę atom, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni w kationie, możemy wyróżnić ciecze jonowe: amoniowe, fosfonowe, sulfoniowe oraz oksoniowe [29]:



Ze względu na hybrydyzację atomu azotu możemy wyróżnić [29,30,33]: a) sole o hybrydyzacji sp^3 (azot tworzy cztery wiązania σ , a struktura cząsteczki przyjmuje kształt tetraedyczny), zbudowane najczęściej z kationu tetraalkiloamoniowego, piperydyniowego, pirolidyniowego czy też morfoliniowego:



b) sole o hybrydyzacji sp^2 (atom azotu połączony jest z podstawnikami trzema wiązaniami σ i jednym π , co powoduje, że fragment cząsteczki w okolicy ładunku dodatniego jest płaski), które posiadają kationy o charakterze aromatycznym, takim jak imidazoliowy, 1,2,3-triazoliowy, pirydyniowy oraz dwupierścieniowy kation chinoliniowy:



Ciecze jonowe rozróżnia się ze względu na rodzaj anionu, który może mieć charakter organiczny i nieorganiczny. Do najczęściej opisywanych w literaturze anionów nieorganicznych należą aniony proste, takie jak: halogenki (Cl^- , Br^- , I^-), azotany (NO_3^- , NO_2^-), siarczany (HSO_4^- , SO_4^{2-}), ortofosforany (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) czy chlorany (ClO_4^- , ClO_3^-). Ponadto występują aniony złożone, jednordzeniowe: tetrafluoroboranowy (BF_4^-), heksafluorofosforanowy (PF_6^-) czy chloromiedzanowy (CuCl_3^-) oraz wielordzeniowe, najczęściej chloroglinianowe (Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$). Odrębną grupę anionów stanowią aniony organiczne: mrówczany, octany, trichlorooctany, trifluorooctany, cytryniany, mleczany, benzoesany, salicylany, alkilosiarczany(V), alkilobenzenosulfoniany oraz

trifluorometylosiarczany [34]. Dużą popularnością cieszą się ciecze jonowe zawierające aniony dicyjanoimidkowy oraz bis (trifluorometylosulfonyl) imidkowy [35].

Aniony w dużej mierze decydują o właściwościach fizykochemicznych cieczy jonowej. Przykładowo, sole posiadające proste aniony nieorganiczne charakteryzują się lepszą stabilnością w kontakcie z wodą i powietrzem, natomiast sole z anionem imidkowym wysoką odpornością na działanie temperatury. Zauważono również, że związki z anionem tetrafluoroboranowym oraz heksafluorofosforanowym są niestabilne i ulegają reakcji hydrolizy [36].

Zainteresowanie cieczami jonowymi w procesach separacji między innymi ditlenku węgla wynika z dużej rozpuszczalności CO₂ w wybranych cieczach jonowych [37-39]. Pośród dużej różnorodności cieczy jonowych w szczególności ciecze jonowe oparte o kation imidazolowy charakteryzują się stosunkowo dużą pojemnością absorpcyjną CO₂, którą dodatkowo można zwiększyć poprzez odpowiedni dobór anionu. Przegląd literatury pozwala stwierdzić, że ciecze jonowe zawierające anion octanowy posiadają dużą pojemność absorpcyjną w szerokim zakresie temperatur i ciśnień [40-43]. Dlatego możliwe jest opracowanie układów membran i dobranych do określonych celów ILs wykazujących zwiększoną selektywność w stosunku do ditlenku węgla.

4. MEMBRANY SILM

W przypadku użycia cieczy jonowych, jako fazy ciekłej w SLMs, uzyskuje się membrany nazywane SILM. W SILM ditlenek węgla rozpuszcza się w membranie po stronie nadawy, dyfunduje przez membranę i jest desorbowany po stronie permeatu [43-49]. Ciecz jonowa jest umieszczana w porach membrany, co powoduje redukcję ilości IL w porównaniu z membranami ciekłymi, a także obniżenie zużycia energii potrzebnej do transportu i podgrzania IL [19,20, 50-56].

Membrany te w porównaniu do tradycyjnych SLMs wykorzystujących wodne roztwory amin jako fazę ciekłą np. DETA (ditylenotriamina), DAE (diamonoetan), DGA (diglikolamina) czy TEG (trietylenglikol) wykazują się znacznie większą stabilnością i długością życia spowodowaną niską lotnością ILs, oraz wysoką lepkością (większa odporność na wydmuchanie z porów nośnika) [57-59].

Permeacji gazów poprzez membrany SILM poświęcona jest spora ilość prac badawczych [60-77]. Większość tych prac poświęcona jest eksperymentom z czystymi gazami głównie: CO₂, N₂, H₂ i CH₄. Ciecze jonowe używane do przygotowania SILM to najczęściej alkilowo- imidazolowe kationy (C_nmim) oraz aniony bis(trifluorometylosulfonyl) imid (Tf₂N), tetrafluoroboran (BF₄), hexafluorofosforan (PF₆), dicyjanamid (dca), trifluorometylosulfon (CF₃SO₃) i bis((perfluoroetylo)sulfonyl) imid (BETI). Przeglądowe publikacje podsumowujące osiągnięcia oraz możliwości zastosowań SILM to prace Noble i Gin [78] oraz Lozano i wsp. [79].

Membrany SILMs do separacji CO₂ z gazów badał pierwszy Scovazzo i wsp. w roku 2002 [80]. Baltus i wsp. [19] użyli komercyjnej membrany Al₂O₃ w połączeniu z różnymi cieczami jonowymi i otrzymali wysoką selektywność rozdziału

$\text{CO}_2/\text{N}_2, \alpha = 127$, przy przepuszczalności $P_{\text{CO}_2} = 0,004 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Otrzymane wyniki potwierdzają, że ta technologia może być alternatywą dla tradycyjnie stosowanych procesów rozdzielania gazów opartych na aminach. Gan i wsp. [73] badali przepuszczalność w czterech IL immobilizowanych na membranie nanofiltrycyjnej. Badane membrany były stabilne w zakresie ciśnień 3,0 – 7,0 bar. Ciecze jonowe C_8 , C_{10} z funkcjonalizowanymi imidazolowymi i pirydynowymi kationami wykazywały przepuszczalność H_2 i CO_2 odwrotnie proporcjonalną do lepkości cieczy jonowej. Bara i wsp. [69,70] badali selektywność i przepuszczalność w membranach polimerowych. Przepuszczalność CO_2 i N_2 wzrastała ze wzrostem łańcucha alkilowego, natomiast selektywność idealna CO_2/N_2 malała. Kompozytowe membrany z polimeryzowanymi RTIL (20 mol% RTIL) wykazywały 2–5 razy większą zdolność permeacji przy niewiele niższej selektywności CO_2/N_2 i CO_2/CH_4 niż same membrany polimerowe. Z kolei przepuszczalność i selektywność w RTIL dla pojedynczych gazów i dla mieszanin gazowych były porównywalne [69,70,77]. Zgodnie z obserwacjami Bara i wsp. [61], idealna selektywność CO_2/N_2 była mniejsza dla SILM zawierających ciecz jonową w skład której wchodził fluor. Myers i wsp. [66] stwierdził, że IL posiadające aminowe grupy funkcyjne wykazywały maksymalną selektywność CO_2/H_2 w temperaturze 85°C w porównaniu do IL bez tych grup funkcyjnych w temperaturze 37°C . Podobnie Hanioka i wsp. [67] mierzyli przepuszczalność CO_2 i CH_4 na SILM immobilizowanych $\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim Tf}_2\text{N}$, $\text{C}_3\text{NH}_2\text{mim CF}_3\text{SO}_3$ i $\text{C}_4\text{mim Tf}_2\text{N}$. W 25°C dla IL immobilizowanych grupami aminowymi otrzymali większą przepuszczalność dla CO_2 w porównaniu z $\text{C}_4\text{mim Tf}_2\text{N}$, natomiast dla CH_4 analogiczne porównanie dawało niższe wartości. W badaniach [67] i [74] testowano długoterminową stabilność otrzymanych SILM. Przez okres dłuższy niż 100 dni membrany nie traciły właściwości permeacyjnych. Barghi i wsp. [81] oszacowali przepuszczalność, dyfuzyjność i selektywność CO_2 i CH_4 w [bmim][PF₆] osadzonym na mezoporowatej membranie z Al_2O_3 przy niskich ciśnieniach otrzymując selektywność rozdzielania CO_2/N_2 rzędu $\alpha = 50$. Wyniki znacznie przekroczyły wartości mierzone dla membran polimerowych zestawione przez Robesona [82], dodatkowo membrany wykazywały stabilność podczas 400 godzin pracy. Kreiter i wsp. [83] wykorzystali membrany Al_2O_3 w postaci rurek z cieczą jonową [APmim][Tf₂N] do separacji CO_2 i CH_4 . Otrzymali cienkie membrany ($1.5 \mu\text{m}$) wykazujące wytrzymałość do 55 bar oraz wysoką przepuszczalność $P_{\text{CO}_2} = 0,82 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$).

Jak wskazują dane literaturowe, ciecze jonowe zawierające anion octanowy charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną i mogą być stosowane w szerokim zakresie temperatur i ciśnień [41,42]. Santos i wsp. [48] badali ciecze jonowe zawierające anion octanowy i potwierdzili duże możliwości separacyjne oraz dużą rozpuszczalność ditlenku węgla w tych cieczach. Dlatego możliwe jest opracowanie układów membran i dobranych do określonych celów cieczy jonowych wykazujących zwiększoną selektywność w stosunku do ditlenku węgla.

Jako nośnik SILM najszerzej zostały przebadane materiały polimerowe. Jednakże ich praktyczne zastosowanie w warunkach przemysłowych jest ograniczone z powodu

niskich strumieni oraz słabej stabilności termicznej szczególnie przy wysokich temperaturach. Jako alternatywa materiały ceramiczne takie jak Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oraz ZrO_2 zyskały zainteresowanie, ze względu na wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałość [20,84]. Jednak liczba doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania ceramicznych materiałów w SILM jest niewielka [20, 49, 81, 83-86].

Ogólnie sprawność SILM przypisuje się raczej właściwościom IL zawartej w membranie niż materiałowi membrany. Ostatnie wyniki badań sugerują jednak, że stan IL zawartej w porach oraz oddziaływanie na powierzchni międzyfazowej ciało stałe-ciecz mogą być istotnym składnikiem mechanizmu permeacji w SILM [43,46, 74,85]. Scovazzo i wsp. stwierdzili, że permeacja CO_2 przez membranę polimerową poly(ether sulfone) nasączoną $[\text{Emim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ była dwukrotnie większa niż przez membranę hydrofilową PVDF w przypadku tej samej cieczy jonowej [74]. Neves i wsp. badali SILM przygotowane w oparciu o imidazolowe ciecze jonowe i dwie różne membrany PVDF, jedną hydrofilową, drugą hydrofobową [43]. Hydrofobowe SILM były bardziej stabilne. Close i wsp. [85] wykonali badania permeacji CO_2 w SILM przygotowanym z Al_2O_3 nasączonego $[\text{Emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ i $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Przepuszczalność CO_2 zmierzona dla porów o wielkości 100 nm wynosiła $P_{\text{CO}_2} = 2.65 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ i była ponad 2 razy większa niż dla porów 20 nm $P_{\text{CO}_2} = 1.05 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Wyniki były 1,55 oraz 1,59 razy wyższe niż dla tych samych cieczy jonowych i włókien szklanych [87]. Autorzy wysunęli przypuszczenie, że różnice w wydajności SILM wynikają z wpływu wielkości porów i oddziaływań między cieczą jonową i ceramicznym materiałem membrany. Ostatnio Banu i wsp. oszacowali wpływ IL zamkniętej w porach membrany z Al_2O_3 (wielkość porów: 20 nm) [88]. Okazało się, że przepuszczalność CO_2 dla cieczy jonowej zamkniętej w porach była większa 15,7 razy niż dla tej samej cieczy w zwartej objętości. Zostało to przypisane zmianom fizycznych własności IL na powierzchni porów poprzez reorganizację kationu i anionu cieczy jonowej na powierzchni międzyfazowej.

W pracy [49] Albo i wsp. (2014) badali membrany ceramiczne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w połączeniu z $[\text{Emim}][\text{Ac}]$, co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności $P_{\text{CO}_2} = 2,78 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ oraz idealnych selektywności CO_2/N_2 , $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 30,72$, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych. Powlekanie zewnętrznej mezoporowatej warstwy TiO_2 cieczą jonową prowadziło do 20-krotnie większej przepuszczalności. Przeprowadzone testy stabilności pokazały, że membrany były stabilne przez okres 25 h dla ciśnień nadawy do 4 bar. Wydajność, selektywność oraz stabilność otrzymanych membran SILM stwarza możliwość zastosowania ich w warunkach przemysłowych.

W pracy [86] badano nanoporowate membrany ceramiczne TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ o kontrolowanej wielkości porów 1-20 nm przygotowanych metodą sol-gel i nasączonych cieczą jonową charakteryzującą się dużą rozpuszczalnością CO_2 ($[\text{Emim}][\text{Ac}]$). Membrany SILM otrzymano poprzez ręczne nanoszenie cieczy jonowej na powierzchnię membrany oraz poprzez pokrywanie warstwą rozpylonej cieczy jonowej, co prowadziło do otrzymano dużych wartości $P_{\text{CO}_2} = 4,31 \pm 0,13 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ oraz

idealnej selektywności CO_2/N_2 , $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 31,18$. Zmierzone przepuszczalności dla porów 20 nm były ponad 60% większe niż dla porów 1nm. Różnic nie można wyjaśnić jedynie efektywną grubością cieczy jonowej lub zawartością wody, ale głównie zmianami własności cieczy jonowej w porach materiału ceramicznego. Wraz ze wzrostem temperatury od 25 do 100°C przepuszczalność rosła 5-8 krotnie w zależności od wymiaru porów materiału ceramicznego. Zmierzone wartości energii aktywacji sugerują, że oddziaływania ciecz jonowa-materiał ceramiczny określają permeację przez SILM.

W literaturze często spotyka się membrany SILM wykorzystujące nośnik ceramiczny wykonany z Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 oraz ZrO_2 . Materiały te wykazują większe wartości przepuszczalności i selektywności niż membrany polimerowe, ponadto charakteryzują się wysoką termiczną i mechaniczną wytrzymałością [20]. Mimo, iż liczba doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania ceramicznych materiałów w SILM jest niewielka [20, 49, 81, 83-86], odpowiednie połączenie tych materiałów z cieczami jonowymi może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdzielania.

Badania efektywności rozdzielania na membranach SILM powinny koncentrować się nie tylko na poszukiwaniu nowych TSIL, ale także na wpływie wielkości porów oraz chemii powierzchni materiału membrany.

5. SPOSÓB PRZYGOTOWANIA MEMBRAN SILM

Proces immobilizacji cieczy jonowej na nośniku polimerowym lub ceramicznym jest wykonywany poprzez impregnację lub rozpylanie IL w warunkach próżniowych lub ciśnieniowych.

Proces impregnacji materiału nośnika w IL może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez ręczne nanoszenie IL przy pomocy gazy zwilżonej cieczą jonową, a następnie usunięcie nadmiaru IL z powierzchni membrany za pomocą bibuły [27]. Najczęstszą metodą tworzenia SILM jest zamoczenie porowatego nośnika w cieczy jonowej na czas zazwyczaj od kilku do kilkunastu godzin [49,85]. Z uwagi na wysoką lepkość cieczy jonowych, a także niską prężność par operację tę często przeprowadza się w warunkach próżniowych lub ciśnieniowych, aby zminimalizować prawdopodobieństwo występowania bąbelków gazu (powietrza) w membranie. Luis i wsp. [45] oraz Santos i wsp. [47,48] proponują wstawienie materiału porowatego (w tym przypadku PVDF) do naczynia próżniowego na czas 1 godziny w celu usunięcia powietrza z porów nośnika i łatwiejszego wprowadzenia IL do struktury porowatej nośnika. Po tym czasie, ciągle pod próżnią, krople cieczy jonowej nanoszone są na powierzchnię membrany za pomocą strzykawki, a nadmiar cieczy zostaje delikatnie usunięty z powierzchni membrany za pomocą bibuły. Ilość cieczy naniesioną na membranę określano grawimetrycznie.

Albo i wsp. [86] stosowali także rozpylanie cieczy jonowej na powierzchni materiału nośnika umieszczonego wewnątrz zamkniętego obracającego się urządzenia (5000

rpm, 120° C) przez 6 s. Czynność ta była powtarzana kilkakrotnie prowadząc do otrzymania SILM o bardzo cienkiej efektywnej grubości oraz stabilności do 25 godzin. Rozpylanie cieczy jonowej pozwala uzyskać homogeniczne i powtarzalnie cienkie warstwy oraz duże przepuszczalności. Jeszcze lepsze wyniki uzyskali używając IL rozcieńczonej wodą. Dla zawartości 50% wody w IL przepuszczalność wzrastała około dwukrotnie przy niezmienionej selektywności. Dalsze zwiększanie zawartości wody prowadziło do zmniejszania selektywności rozdziału.

W pracy [89] (Chojniak i wsp.) przed nałożeniem IL rozcieńczano acetonem, nakładano mikropipetą, wirowano 60 sekund przy 1000 rpm i suszono 24 godziny. Procedurę powtarzano 3 razy.

Bargli i wsp. [81] otrzymali SILM stabilne przez 400 godzin. Ceramiczne membrany zostały umieszczone na 12 godzin w zbiorniku z cieczą jonową, namiar cieczy jonowej usunięto bibułą, następnie tak otrzymaną SILM odgazowano pod próżnią.

Kreiter i wsp. [83] stwierdzili, że konwencjonalne procedury impregnacji prowadzą do wypełnienia zarówno mikro, jak i mezoporów ceramicznego nośnika. Efektywna grubość tak otrzymanych SILM wynosi setki mikronów, co mocno ogranicza przepuszczalność. Kontrolowana impregnacja ograniczająca ilość cieczy jonowej doprowadzanej do nośnika pozwala zmniejszyć efektywną grubość membrany do 1,5 μm . Tak otrzymane SILM były stabilne do ciśnienia 55 bar.

6. WNIOSKI

- Ciekłe membrany SILM z powodzeniem nadają się do rozdziału mieszanin gazowych oraz usuwania CO₂ z gazów.
- Równie ważnym jak dobór cieczy jonowej do impregnacji SILM jest dobór właściwej struktury podłoża (suportu), która ma decydujący wpływ na trwałość membrany. Podłoża ceramiczne o średnicy porów 20 do 100 nm wydają się być optymalnymi dla uzyskania trwałych SILM.
- Sposób nanoszenia (impregnacja) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne ma duże znaczenie dla trwałości membrany. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego czasu życia membrany.
- Badania efektywności rozdziału na membranach SILM powinny koncentrować się nie tylko na wpływie wielkości porów oraz sposobów pokrywania podłoża ceramicznego cieczą jonową, ale także na poszukiwaniu nowych cieczy jonowych predysponowanych do zastosowań SILM (task specific ionic liquids – TSIL) oraz chemii powierzchni materiału membrany.

- [1] Wang M., Lawal A., Stephenson P., Sidders J., Ramshaw C., 2011. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: a state-of-the-art review, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (9), 1609–1624.
- [2] Oyenekan B.A., Rochelle G.T., 2006. Energy performance of stripper configurations for CO₂ capture by aqueous amines, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (8), 2457–2464.
- [3] Ho M.T., Allinson G.W., Wiley D.E., 2008. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (14), 4883–4890.
- [4] Powell C.E., Qiao G.G., 2006. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases, *J. Membr. Sci.*, 279 (1–2), 1–49.
- [5] Favre E., 2011. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: challenges and prospects, *Chem. Eng. J.*, 171 (3), 782–793.
- [6] Ho M.T., Allinson G.W., Wiley D.E., 2008. Reducing the cost of CO₂ capture from flue gases using membrane technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (5), 1562–1568.
- [7] Hagg M.B., Lindbrathen A., 2005. CO₂ capture from natural gas fired power plants by using membrane technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (20), 7668–7675.
- [8] Bredesen R., Jordal K., Bolland A., 2004. High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture, *Chem. Eng. Process.*, 43 (9), 1129–1158.
- [9] Hossain M.M., de Lasa H.I., 2008. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations – a review, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (18), 4433–4451.
- [10] Tuinier M.J., Annaland M.V., Kramer G.J., Kuipers J.A.M., 2010. Cryogenic CO₂ capture using dynamically operated packed beds, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (1), 114–119.
- [11] Bara J.E., Camper D.E., Gin D.L., Noble R.D., 2010. Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO₂ capture, *Acc. Chem. Res.*, 43 (1), 152–159.
- [12] Karadas F., Atilhan M., Aparicio S., 2010. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening, *Energy Fuels*, 24, 5817–5828.
- [13] Ramdin M., de Loos T.W., Vlucht T.J.H., 2012. State-of-the-art of CO₂ capture with ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (24), 8149–8177.
- [14] Hasib-ur-Rahman M., Sijaj M., Larachi F., 2010. Ionic liquids for CO₂ capture – development and progress, *Chem. Eng. Process.*, 49 (4), 313–322.
- [15] Li J.R., Ma Y.G., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J.M., Jeong H.K., Balbuena P.B., Zhou H. C., 2011. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 255 (15–16), 1791–1823.
- [16] Duc N.H., Chauvy F., Herri J.M., 2007. CO₂ capture by hydrate crystallization – a potential solution for gas emission of steelmaking industry, *Energy Convers. Manag.*, 48 (4), 1313–1322.
- [17] Lee H.J., Lee J.D., Linga P., Englezos P., Kim Y.S., Lee M.S., Kim Y.D., 2010. Gas hydrate formation process for pre-combustion capture of carbon dioxide, *Energy*, 35 (6), 2729–2733.
- [18] Baker R.W., Lokhandwala K., 2008. Natural gas processing with membranes: an overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (7), 2109–2121.
- [19] Baltus R.E., Counce R.M., Culbertson B.H., Luo H., Depaoli D.W., Dai S., Duckworth D.C., 2005. Examination of the potential of ionic liquids for gas separations, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 525–541.
- [20] Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *J. Membr. Sci.*, 359 (1–2), 126–139.

- [21] Haber F., Klemensiewicz Z., 1909. Über elektrische Phasengrenzkräfte, *Z. Phys. Chem.*, 67, 385-431.
- [22] Wittenberg J. B., 1959. Oxygen transport – a new function for myoglobin, *Biol. Bull.*, 117, 402-403.
- [23] Schollander P.F., 1960. Oxygen transport through hemoglobin solutions. *Science*, 131, 585-590.
- [24] Bloch R., Finkelstein A., Kedem O., Vofsi D., 1967. Metal-Ion Separation by Dialysis through Solvent Membranes, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 6, 231.
- [25] Norman Li N., 1968. Separating hydrocarbons with liquid membranes, US patent 3410794.
- [26] Parhi P.K., 2013. Supported liquid membrane principle and its practices: a short review, *J. Chem.*, (2013), 11.
- [27] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: a review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10), 4638–4663.
- [28] Rogers R.D., Seddon K.R., 2003. Ionic Liquids-Solvents of the Future?, *Science*, 302, 792-793.
- [29] Stark A., Seddon K.R., 2007. *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, ed. A. Seidel, John Wiley & Sons, New Jersey, 26, 836-920.
- [30] Hallett J.P., Welton T., 2011. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* 111, 3508-3576.
- [31] Walden P., 1914. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg*, 8, 405-422.
- [32] Graenacher C., 1934. Cellulose solution, US Patent 1943176.
- [33] Freemantle M., 2009. *An Introduction to Ionic Liquids*, RSC Publishing, Cambridge.
- [34] Bejan D., Ignatev N., Willner H., 2010. New ionic liquids with the bis[bis(pentafluoroethyl)phosphinyl]imide anion [(C₂F₅)₂P(O)]₂N⁻. Synthesis and characterization, *J. Fluor. Chem.*, 131, 325-332.
- [35] Yoshida Y., Baba O., Saito G., 2007. Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4742-4749.
- [36] Freire M.G., Neves C.M.S.S., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P., Fernandes A.M., 2010. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, 114, 3744-3749.
- [37] Zhao Z., Dong H., Zhang X., 2012. The research progress of CO₂ capture with ionic liquids, *Chinese J. Chem. Eng.*, 20 (1), 120–129.
- [38] Bates E.D., Mayton R.D., Ntai I., Davis Jr J.H., 2002. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926–927.
- [39] Cadena C., Anthony J.L., Shah J.K., Morrow T.I., Brennecke J.F., Maginn E.J., 2004. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5300–5308.
- [40] Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A., 2008. Phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures, *J. Chem. Thermodyn.*, 40 (1), 25–31.
- [41] Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T., 2008. Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 112 (51), 16654–16663.

- [42] Shiflett M.B., Niehaus A.M.S., Elliott B.A., Yokozeki A., 2012. Phase behavior of N₂O and CO₂ in room-temperature ionic liquids [bmim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][N(CN)₂], [bmim][Ac], [eam][NO₃], and [bmim][SCN], *Int. J. Thermophys.*, 33, 412–436.
- [43] Neves L.A., Crespo J.G., Coelho I.M., 2010. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 357, 160–170.
- [44] Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R.D., 2004. Gas separation using non-Hexafluorophosphate [PF₆] anion supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.*, 238, 57–63.
- [45] Luis P., Neves L.A., Afonso C.A., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A., 2009. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through supported ionic liquid membranes (SILMs), *Desalination*, 245, 485–493.
- [46] Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A., 2012. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs), *Sep. Purif. Technol.*, 97, 26–33.
- [47] Santos E., Albo J., Daniel C.I., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Irabien A., 2013. Permeability modulation of supported magnetic ionic liquid membranes (SMILMs) by an external magnetic field, *J. Membr. Sci.*, 430, 56–61.
- [48] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.*, 452, 277–283.
- [49] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 440–448.
- [50] Bernard P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638–4663.
- [51] Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., Jiratananon R., 2012. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor, *J. Membr. Sci.*, 392–393, 38–47.
- [52] Kaldis S.P., Skodras G., Grammelis P., Sakellariopoulos G.P., 2007. Application of polymer membrane technology in coal combustion processes, *Chem. Eng. Commun.*, 194 (3), 322–333.
- [53] Lee Y., Noble R.D., Yeom B.Y., Park Y.I., Lee K.H., 2001. Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.*, 194 (1), 57–67.
- [54] Albo J., Irabien A., 2012. Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87 (10), 1502–1507.
- [55] Albo J., Luis P., Irabien A., 2011. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors, *Desalin. Water Treat.*, 27, 54–59.
- [56] Albo J., Luis P., Irabien A., 2010. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 11045–11051.
- [57] Al Marzouqi M.H., Abdulkarim M.A., Marzouk S.A., El-Naas M.H., Hasanain H. M., 2005. Facilitated transport of CO₂ through immobilized liquid membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (24), 9273–9278.

- [58] Ito A., Duan S.H., Ikenori Y., Ohkawa A., 2001. Permeation of wet CO₂/CH₄ mixed gas through a liquid membrane supported on surface of a hydrophobic microporous membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 24 (1–2), 235–242.
- [59] Luis P., Van Gerven T., Van der Bruggen B., 2012. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture, *Progress Energy Combust. Sci.*, 38 (3), 419–448.
- [60] Bara J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J., Camper D., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D., 2009. Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 2739.
- [61] Bara J.E., Gabriel C.J., Carlisle T.K., Camper D.E., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D., 2009. Gas separations in fluoroalkyl-functionalized room-temperature ionic liquids using supported liquid membranes, *Chem. Eng. J.*, 147, 43.
- [62] Scovazzo P., 2009. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, *J. Membrane Sci.*, 343, 199.
- [63] Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R., 2004. Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁽⁻⁾ anion supported ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 238, 57-63.
- [64] Pennline H.W., Luebke D.R., Jones K.L., Myers C.R., Morsi B.I., Heintz Y.J., Ilconich J.B., 2008. Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources, *Fuel Process. Technol.*, 89, 897.
- [65] Ilconich J., Myers C., Pennline H., Luebke D., 2007. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 C, *J. Membrane Sci.*, 298, 41.
- [66] Myers C., Pennline H., Luebke D., Ilconich J., Dixon J.K., Maginn E.J., Brennecke J.F., 2008. High temperature separation of carbon dioxide/hydrogen mixtures using facilitated supported ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 322, 28.
- [67] Hanioka S., Maruyama T., Sotani T., Teramoto M., Matsuyama H., Nakashima K., Hanaki M., Kubota F., Goto M., 2008. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane, *J. Membrane Sci.*, 314, 1.
- [68] Hernandez-Fernandez F.J., de los Rios A.P., Tomas-Alonso F., Palacios J.M., Villora G., 2009. Preparation of supported ionic liquid membranes: influence of the ionic liquid immobilization method on their operational stability, *J. Membrane Sci.*, 341, 172.
- [69] Bara J.E., Hatakeyama E.S., Gin D.L., Noble R.D., 2008. Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1415.
- [70] Bara J.E., Lessmann S., Gabriel C.J., Hatakeyama E.S., Noble R.D., Gin D.L., 2007. Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5397.
- [71] Simons K., Nijmeijer K., Bara J.E., Noble R.D., Wessling M., 2010. How do polymerized room-temperature ionic liquid membranes plasticize during high pressure CO₂ permeation, *J. Membrane Sci.*, 360, 202.

- [72] Hudiono Y.C., Carlisle T.K., Bara J.E., Zhang Y.F., Gin D.L., Noble R.D., 2010. A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials, *J. Membrane Sci.*, 350, 117.
- [73] Gan Q., Rooney D., Xue M.L., Thompson G., Zou Y.R., 2006. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.* 280, 948.
- [74] Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D., 2009. Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.* 327, 41.
- [75] Huang J.F., Luo H.M., Liang C.D., Jiang D.E., Dai S., 2008. Advanced liquid membranes based on novel ionic liquids for selective separation of olefin/paraffin via olefin-facilitated transport, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 881.
- [76] Fortunato R., Afonso C.A.M., Reis M.A.M., Crespo J.G., 2004. Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanisms, *J. Membrane Sci.* 242, 197.
- [77] Bara J.E., Gin D.L., Noble R.D., 2008. Effect of anion on gas separation performance of polymer-room-temperature ionic liquid composite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 9919.
- [78] Noble R., Gin D.L., 2011. Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *J. Membrane Sci.* 369, 1.
- [79] Lozano L.J., Godinez C., De los Rios A.P., Hernandez-Fernandez F.J., Sanchez-Segado S., Alguacil F.J., 2011. Recent advances in supported liquid membrane technology, *J. Membrane Sci.* 376, 1.
- [80] Scovazzo P., Visser A.E., Davis J.H., Rogers R.D., Koval C.A., DuBois D.L., Noble R.D., 2002. Supported ionic liquid membranes and facilitated ionic liquid membranes, *Ionic Liquids*, 818, 69–87.
- [81] Barghi S.H., Adibi M., Rashtchian D., 2010. An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through [bmim][PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: investigation of temperature fluctuations effects, *J. Membr. Sci.*, 362, 346–352.
- [82] Robeson L.M., 2008. The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, 320, 390–400.
- [83] Kreiter R., Overbeek J.P., Correia L.A., Vente J.F., 2011. Pressure resistance of thin ionic liquid membranes using tailored ceramic supports, *J. Membr. Sci.*, 370, 175–178.
- [84] Jong-Ho M., Yong-Jin P., Min-Bae K., Sang-Hoon H., Chang-Ha L., 2005. Permeation and separation of a carbon dioxide/nitrogen mixture in a methyltriethoxysilane templating silica/alumina composite membrane, *J. Membr. Sci.*, 250, 195–205.
- [85] Close J.J., Farmer K., Moganty S.S., Baltus R.E., 2012. CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance *J. Membr. Sci.*, 390–391, 201–210.
- [86] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [87] Scovazzo P., 2009. Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, *J. Membr. Sci.*, 343, 199–211.
- [88] Banu L.A., Wang D., Baltus R.E., 2013. Effect of ionic liquid confinement on gas separation characteristics, *Energy Fuels*, 27, 4161–4166.

- [89] Hojniak S.D., Silverwood I.P., Khan A.L., Vankelecom I.F.J., Dehaen W., Kazarian S.G., Bin-nemans K., 2014. Highly Selective Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen and Methane by Nitrile/Glycol-Difunctionalized Ionic Liquids in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs), *J. Phys. Chem. B*, 118, 7440–7449.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

SEPARATION OF GAS MIXTURE ON IONIC LIQUID MEMBRANES WITH CERAMIC SUPPORT

The conventional methods for CO₂ capture uses a reversible solvent absorption processes. As an alternative gas separation using membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) is extremely attractive due to energy efficiency and operational simplicity in compact equipment. The paper presents the review of works concerning gas mixture separation, in particular a CO₂ removal from gases, using SILMs membrane. The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure is very important to the stability of the membrane. The findings from the present study show that the ceramic support with diameter pore range from 20 to 100 nm allow to obtain effective SILM membrane.

The performance of SILMs depends generally on impregnate method of ceramic support (soaking, coating) Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane.

The most effective research on CO₂ separation through SILMs would focus not only on the effect of pore size and the impregnate methods of ceramic support with IL, but also on research of new task specific ionic liquid for SILM purposes.

Received: 13.11.2017

Accepted: 4.12.2017

ANNA GANCARCZYK, KATARZYNA SINDERA, MARCIN PIĄTEK, MARZENA IWANISZYN, MATEUSZ KORPYŚ, MIECZYŚLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

LIQUID AXIAL MIXING IN SOLID FOAMS

Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences, Bałtycka 5, 44-100 Gliwice, Poland

Metal and ceramic solid foams were examined to determine axial dispersion for liquids (water and 45% glycerol solution) single phase flow; the results obtained for the packed bed of spheres were used for comparison. The influence of the liquid viscosity on axial dispersion was tested. Moreover, flow resistance was also measured.

Keywords: solid foam, RTD, axial dispersion coefficient, flow resistance

Wyznaczono dyspersję osiową dla jednofazowego przepływu cieczy (wody i 45% roztworu gliceryny) przez złożę metalowych i ceramicznych pian stałych. Otrzymane wyniki zostały porównane z wartościami właściwymi dla złoża kulek. Określono wpływ lepkości cieczy na mierzony parametr. Dodatkowo wyznaczono również opory przepływu.

Słowa kluczowe: piany stałe, RTD, współczynnik dyspersji osiowej, opory przepływu

1. INTRODUCTION

Commonly used shapes of catalyst supports are: grains, spheres, pellets (used in packed-bed reactors) and monoliths. Packed-bed reactors enable satisfactory heat/mass transfer intensity, but their application leads to high flow resistance [1, 2]. These types of supports can be characterized by low porosity (0.3-0.6) [2]. On the contrary, monoliths guarantee very low flow resistance, but also poor heat/mass transfer rates [1-3]. They can be produced from ceramics (cordierite in most cases) or metals (e.g. steel).

Solid foam seems to be the modern reactor filling that combines the advantages of both catalyst supports mentioned above, i.e. packed bed and monolith. The most remarkable features of foams are high porosity (0.6-0.95) [2], high permeability, high surface to volume ratio, light weight [4]. Summarizing, foams display beneficial thermal, electrical, mechanical and acoustic properties [2, 4-6]. They can be prepared from various materials like e.g. metal (aluminium, copper) or ceramic (Al_2O_3 ,

cordierite) [2]. When combining the above advantages with their low pressure drop and high external surface area, it may turned out that solid foams are excellent candidates for catalyst supports [5].

At present, foams are used in aerospace industry (as wings filling), as construction material (core structures for high strength panels, mechanical energy absorbers), in heating industry (as heat exchangers), as filtering devices, heat sinks etc. [4, 5]. One possible application is also structured catalyst support in the chemical reactors. However, this field requires reliable description of the mechanisms governing the heat, mass and momentum transfer as well as of the fluid flow regimes. Knowledge of the external surface area available to active catalyst layer deposition is also crucial for proper reactor design. Axial dispersion coefficient is another key parameter for proper reactor design. Axial dispersion plays a major role in very short reactors. Modern reactors are becoming increasingly short due to continuous progress in catalysis so importance of axial dispersion is still growing in the reactors design.

While many researches can be found for gas flow through solid foams, number of studies is limited for single-phase liquid flow. Therefore, the aim of this study is the axial dispersion coefficients determination for single liquid flows through both metal and ceramic foams.

2. RESIDENCE TIME DISTRIBUTION – THEORETICAL CONSIDERATION

Each fluid element may flow through the reactor in various ways and hence at different time (Fig. 1A). The distribution of this time is called either the exit age distribution E , or more commonly the residence time distribution (RTD).

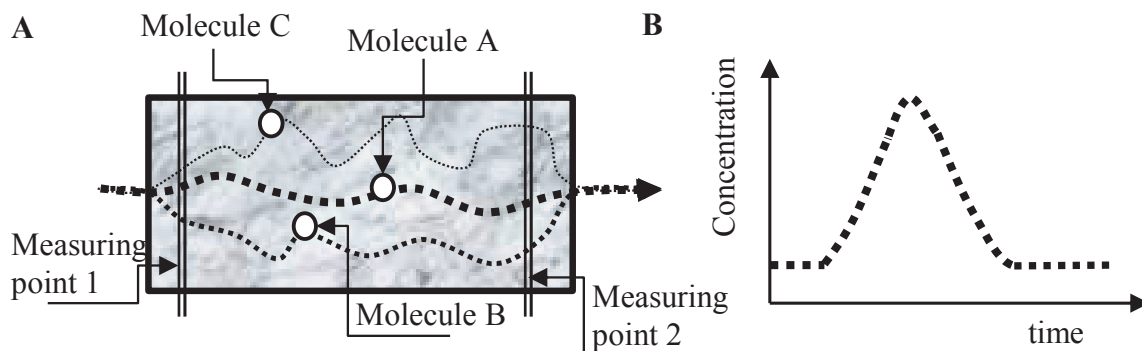


Fig. 1. Influence of the molecule's way (A) on the RTD curve (B)

Rys. 1. Wpływ drogi cząsteczki (A) na krzywą RTD (B)

The RTD curve (Fig. 1B) illustrates the fluid's molecules behaviour and it provides important information about the nature of fluid flow [7]. It is obvious that the fluid particles that chose the shorter path will appear first on the reactor outlet (Molecule A in Fig. 1A). The more tortuous is the path the longer the residence time (Molecules B

and C in Fig. 1A). Concentration of the tracer molecules (that are being injected to the fluid stream flowing via the reactor) is measured in two cross-sections: Measuring point 1 – close to reactor inlet and Measuring point 2 – near the reactor outlet (Fig. 1A) (the naming is consequently used in the article).

For a nonideal fluid flow, many different deviations from the ideal plug flow may occur, like channeling or recycling of the fluid, longitudinal mixing caused by vortices and turbulence, semi-stagnant regions, bypassing or short-circuiting [8]. Examples of these phenomena impact on the RTD curve are illustrated in Fig. 2. Appearance of stagnant zones is evidenced by curve shifting to the left side. When fluid is flowing in parallel paths double peaks can be perceived. Strong internal recirculation is suggested by many peaks with similar interspaces. There is also possibility that the tracer reacts with the reactor's content, or tracer concentration at the Measuring point 2 is measured inappropriately. In these cases the curve may be shifted to the right side [7].

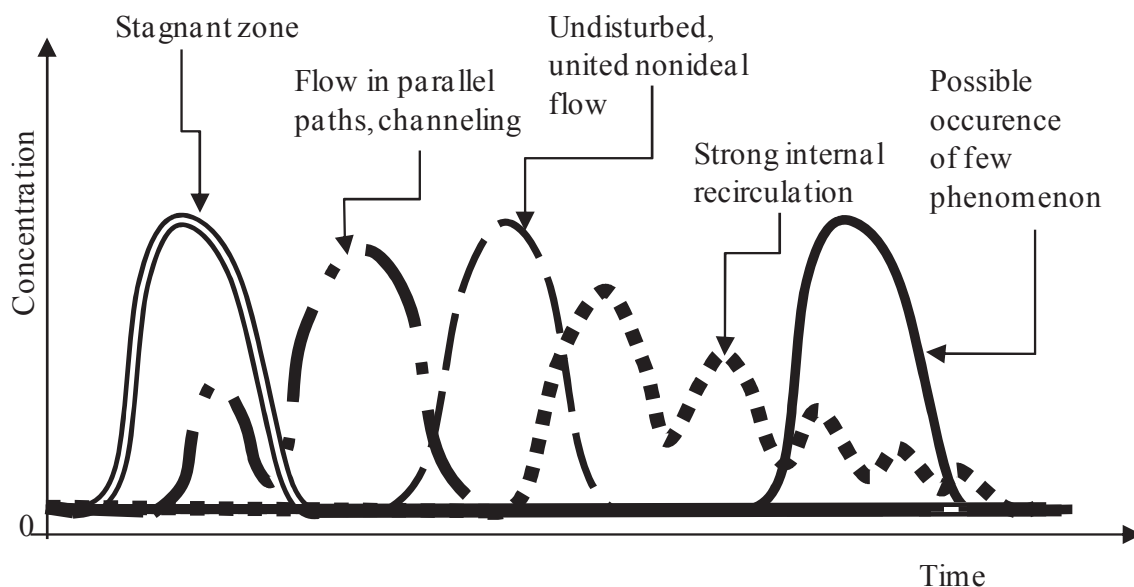


Fig. 2. Modification of RTD curve shape depending on the deviations from ideal plug flow
Rys. 2. Zmiana kształtu krzywej RTD w zależności od występujących odstępstw od idealnego przepływu tłokowego

2.1. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE RTD

In order to determine the RTD curve a nonreactive tracer method is used. Tracer must not influence any component of fluid or reactor filling (in this case adsorption is also relevant). In practice only tracers with specified electrical conductivity, absorbance or emission of beta and gamma rays are used. Two possibilities of the experiment realization are easy to interpret, what makes them more popular [7]. During the first one, the tracer is injected quickly at the reactor inlet (tracer concentration vs. time inlet curve corresponds to the Dirac δ -function) – called pulse stimulus method. The Dirac δ – function assume zero values for all points except one single point, where the function value is very high. The function curve is very spiky,

narrow and precipitous [9]; the peak width equals zero but the area under the curve equals one. In the second method tracer concentration is changed instantaneously from C_0 to C_1 (step function stimulus method). Concentration of the tracer is recorded at the Measuring points 1 and 2 [8]. Both the methods mentioned above are schematically illustrated in Fig. 3.

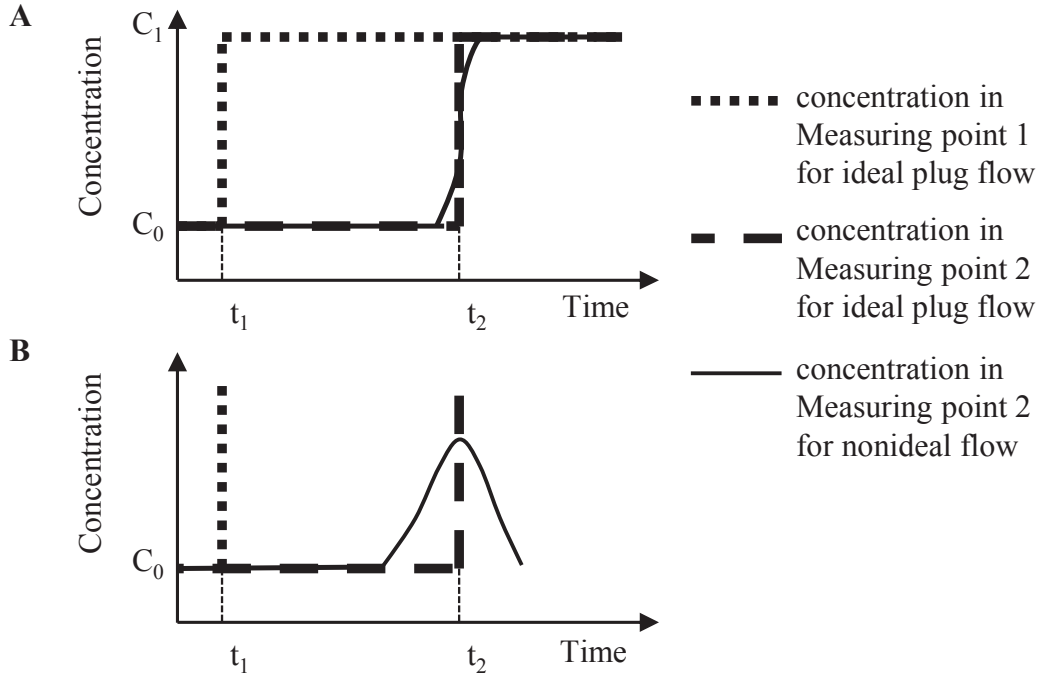


Fig. 3. RTD curves obtained by step stimulus method (A) and pulse stimulus method (B)
Rys. 3. Krzywe RTD otrzymane metodą skokowej zmiany stężenia wskaźnika (A) oraz impulsowej metody zmiany stężenia wskaźnika (B)

In reactor with ideal plug flow, tracer concentration vs. time for pulse method is identical in Measuring points 1 and 2: all the fluid molecules cross the reactor by the same way and time. For a nonideal flow, always certain deviations occur from the ideal plug flow that are immediately visible on the response curve in the Measuring point 2.

2.2. AXIAL DISPERSION COEFFICIENT: SIGLE-PHASE LIQUID FLOW

The axial dispersion coefficient, D_{ax} , can be obtained based on the mean residence time. This parameter provides information about the deviations from the ideal plug flow. The axial dispersion coefficient can be derived based on the so-called dispersion model given by the equation [7]:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D_{ax}}{u_L L} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} = \left(\frac{1}{Pe} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (1)$$

where: $Z=z/L$ and the Peclet number, Pe , is defined as:

$$Pe = \frac{u_L L}{D_{ax}} \quad (2)$$

The larger is the Peclet number, the smaller the axial dispersion and the flow is more similar to plug one. Assuming an ideal Dirac pulse of the tracer injection, the residence time distributions is:

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (3)$$

2.3. TRACER RESPONSE MEASUREMENTS

There are a few ways to estimate parameters described by a dispersed plug-flow model that are presented in Table 1 [10].

Table 1. Methods of parameter estimation based on the tracer response (concentration) measurements
Tabela 1. Metody wyznaczania parametrów w oparciu o pomiar odpowiedzi (stężenia) wskaźnika

| Method | Input and response function |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Moment | $\int_0^{\infty} C_{t_1} t^n dt, \int_0^{\infty} C_{t_2} t^n dt$ |
| Weighted moment | $\int_0^{\infty} C_{t_1} t^n e^{-st} dt, \int_0^{\infty} C_{t_2} t^n e^{-st} dt$ |
| Transfer function | $F(s) = \frac{\int_0^{\infty} C_{t_2} e^{-st} dt}{\int_0^{\infty} C_{t_1} e^{-st} dt}$ |
| Fourier | $\int_0^{\infty} C_{t_1} e^{-i\omega t} dt, \int_0^{\infty} C_{t_2} e^{-i\omega t} dt$ |
| Time-domain | C_{t_1}, C_{t_2} |

One of the most commonly used methods for determining parameters and describing fluid flow is the method moment. Moments m are defined as:

$$m_n = \int_0^{\infty} t^n C(t)dt \quad (4)$$

and the central moment is:

$$M_n^1 = \frac{m_n}{m_0} = \frac{\int_0^\infty C(t)t^n dt}{\int_0^\infty C(t)dt} \quad (5)$$

Using the moment method, the following equations can be derived:

- for the zeroth moment, which is used for checking the tracer material balance:

$$m_0 = \int_0^\infty C(t)dt = \frac{M}{V_L} \quad (6)$$

- for the first central moment, which is used to determine the mean residence time, t_m :

$$t_m = \frac{\int_0^\infty tC(t)dt}{\int_0^\infty C(t)dt} = \frac{V\varepsilon_L}{V_L} \quad (7)$$

- for the second central moment, i.e. variance, σ^2 :

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty t^2 C(t)dt}{\int_0^\infty C(t)dt} - t_m^2 \quad (8)$$

Based on the formulae mentioned above, for the closed boundary conditions, the following equation connects mean residence time, variance and Peclet number can be derived [7]:

$$\frac{\sigma^2}{t_m^2} = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} [1 - e^{-Pe}] \quad (9)$$

3. EXPERIMENTAL

3.1. THE FOAMS STUDIED

The open cell foams of different pore density (pores per inch – PPI) were used in this work: metallic (NC 2733 and Ni 2733, supplied by Recemat B.V.) and ceramic (Vukopor A and Vukopor S, produced by Lanik s.r.o.). The morphological parameters of the foams tested have been obtained using the computing microtomography method assisted with the iMorph software [11] and are presented in Table 2.

Table 2. Parameters of packings tested
Tabela 2. Parametry badanych wypełnień

| packing | porosity, ε | geometric area, $S_v, \text{m}^2\text{m}^{-3}$ | hydraulic diameter, d_h, mm |
|-----------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|
| NC 2733 | 0.87 | 3616 | 0.96 |
| Ni 2733 | 0.88 | 3411 | 1.03 |
| Vukopor A 30 | 0.84 | 1386 | 2.42 |
| Vukopor A 20 | 0.80 | 1113 | 2.88 |
| Vukopor A 10 | 0.78 | 859 | 3.63 |
| Vukopor S 20 | 0.71 | 1361 | 2.09 |
| glass spheres, $d_p=3 \text{ mm}$ | 0.38 | 1240 | 1.23 |
| glass spheres, $d_p=5 \text{ mm}$ | 0.388 | 2512 | 0.62 |

3.2. RTD EXPERIMENTS

The experiments were performed using the apparatus shown in Fig. 4.

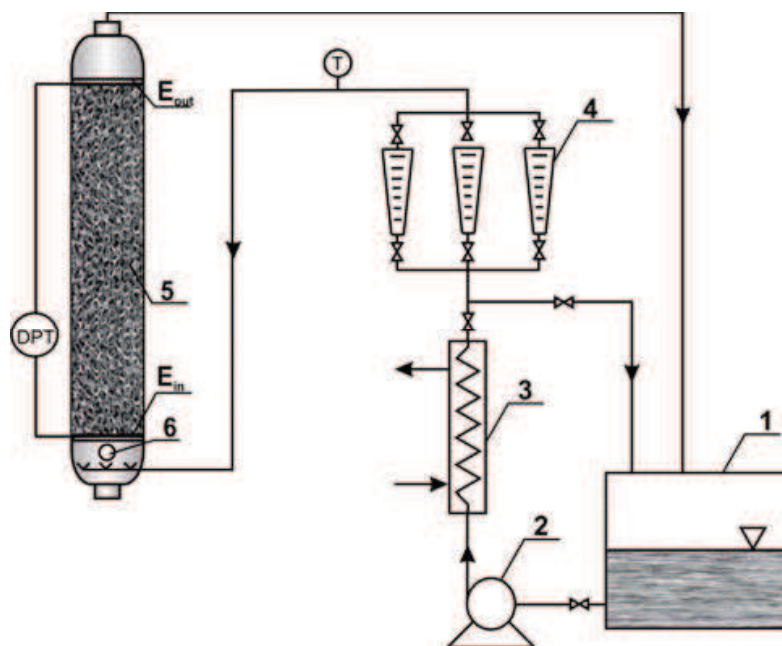


Fig. 4. Scheme of experimental set-up: 1 - liquid tank, 2 - pump, 3 - heat exchanger, 4 - flowmeters, 5 - packed column, 6 - injector, E_{out} , E_{in} - electrodes at output and inlet of the column
Rys. 4. Schemat instalacji doświadczalnej: 1 - zbiornik, 2 - pompa, 3 - wymiennik ciepła, 4 - rotametry, 5 - kolumna z wypełnieniem 6 - inektor, E_{out} , E_{in} - elektrody na wylocie i wlocie kolumny

The column (57 mm I.D. made of transparent Plexiglas) was packed with the foam discs stacked. The high of the filling was kept within 0.5 to 0.1m. As the liquid phase, water and 45% wt glycerol solution (density $\rho = 1111.18 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and viscosity, $\mu = 4.14\cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) were used. Liquid phase was supplied at the bottom of the column. The RTD experiments were performed using the KCl solution as the tracer ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) that was injected as a pulse (possibly close to the δ -Dirac function) at

the column inlet. Each injection was repeated at least three times. The signal (conductivity) was measured by two calibrated platinum electrodes placed at the column inlet and outlet. For comparison, identical experiments were performed for the bed of glass spheres (diameter of 3 and 5 mm, cf. Table 2). Additionally, the flow resistance was measured.

3. RESULTS

An example of the experimentally obtained RTD curve is presented in Fig. 5.

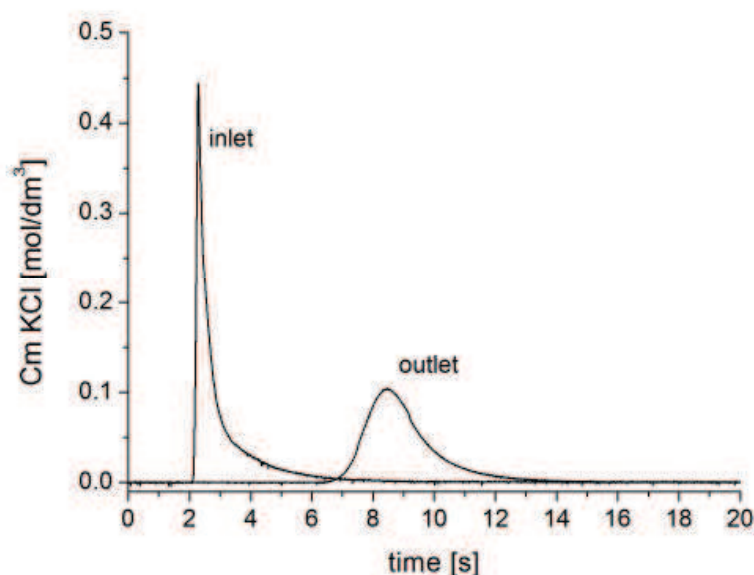


Fig. 5. An example of the experimentally obtained RTD curve
Fig. 5. Przykład eksperymentalnie otrzymanej krzywej RTD

At first, it was necessary to check whether the dead zones occur in the column. Therefore, the experimentally obtained mean residence time was compared with the theoretical one defined as:

$$t_{\text{theoret.}} = \frac{V}{V_L \varepsilon} \quad (10)$$

Good agreement between the experimental and theoretical values excluded existence of the dead zones as shown in Fig. 6 for exemplified foams. For the others, the results were similar for all the liquids applied.

The next important aspect is influence of the bed length on the axial dispersion coefficient. According to Delgado [12], the measured method is valid if the D_{ax} is constant for different bed length (assuming others experimental conditions are the same). As experimentally tested, change of the foam bed length didn't influenced the D_{ax} within 0.1 to 0.5 m (Fig. 7).

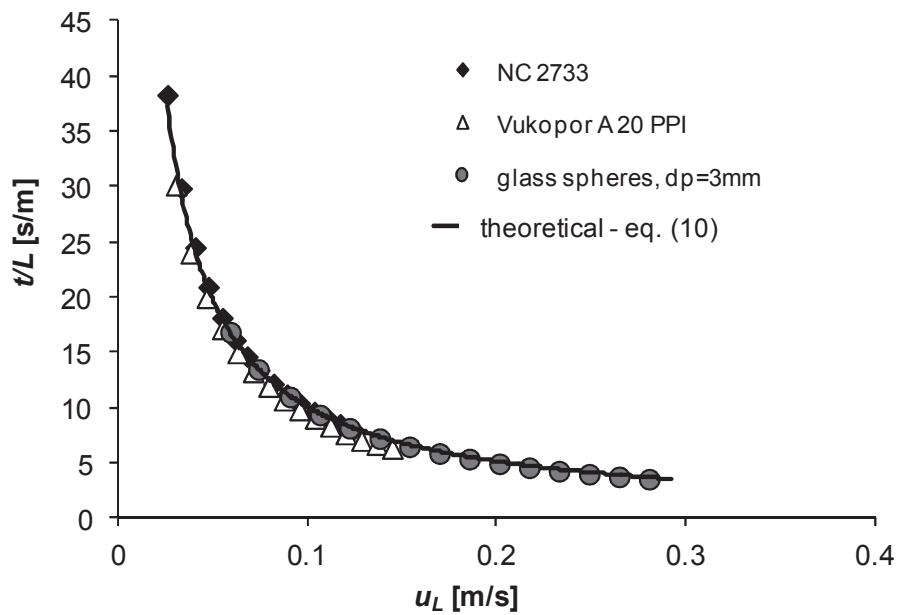


Fig. 6. Comparison of the residence time obtained experimentally and theoretically
Rys. 6. Porównanie czasów przebywania otrzymanych eksperymentalnie i teoretycznie

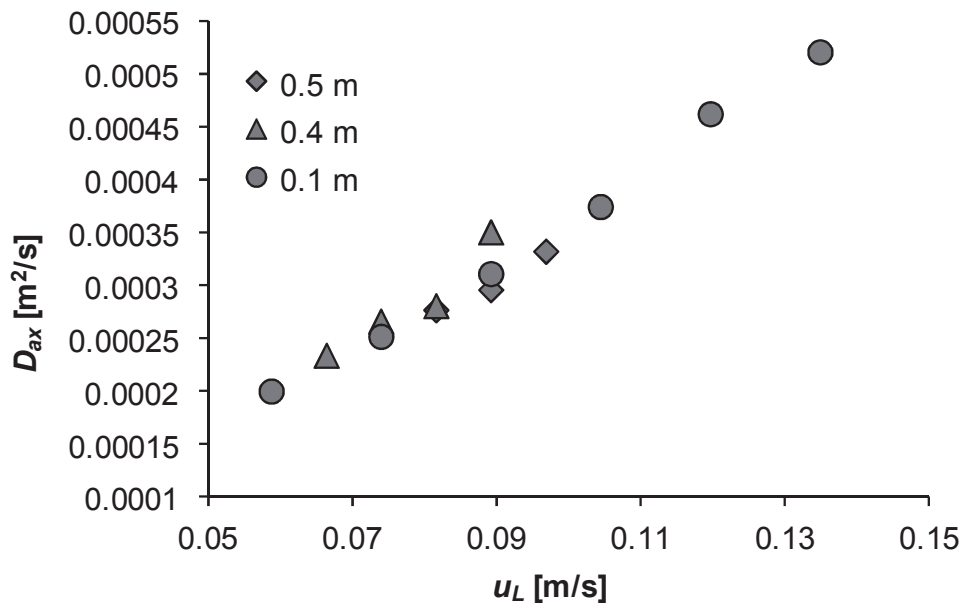


Fig. 7. Influence of the packing high on axial dispersion coefficient
Rys. 7. Wpływ wysokości złoża na współczynnik dyspersji osiowej

Fluid velocity has important influence on the axial dispersion [12]. For the superficial liquid velocity w_L range tested, the axial dispersion coefficients increase with w_L (Fig. 8) for both packing types tested (i.e. solid foams and dumped packing), as was also found for others packing types [13].

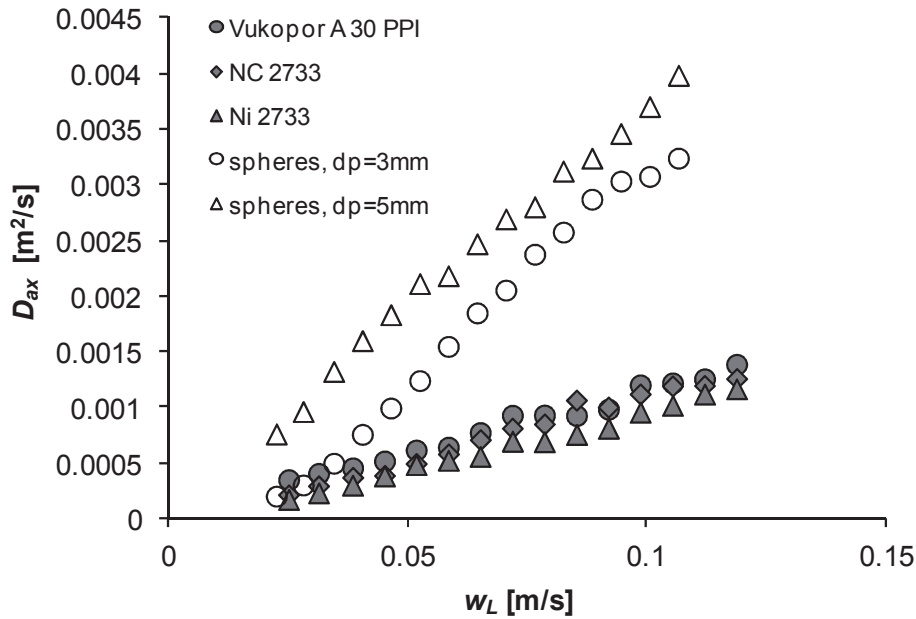


Fig. 8. Influence of the liquid velocity on axial dispersion
 Rys. 8. Wpływ prędkości cieczy na dyspersję osiową

Moreover, this relationship for solid foams is almost linear and depends on pore density (PPI), i.e. D_{ax} slightly decreases with PPI number (Fig. 9) thus it increases with the pore and strut dimensions of the foams tested [6, 13]

Influence of the liquid viscosity on the axial dispersion coefficient was tested using glycerol solution. To show this influence, alternative definition of Peclet number, the so-called fluid Peclet number is used:

$$Pe_f = \frac{u_L d}{D_{axf}} \quad (11)$$

This number uses the characteristic crosswise dimension, d , that determines the mechanical behaviour of fluids; in packed beds it is particle diameter. Usually, Pe_f is given versus the Reynolds number Re , because both are related to the fluid mechanical behaviour. Similar definition of Peclet number is commonly applied for solid foams, however, different values of the dimension d are used, e.g. diameter of the cell [5, 14], window [6, 15] and pore [15] as well as the hydraulic diameter [13].

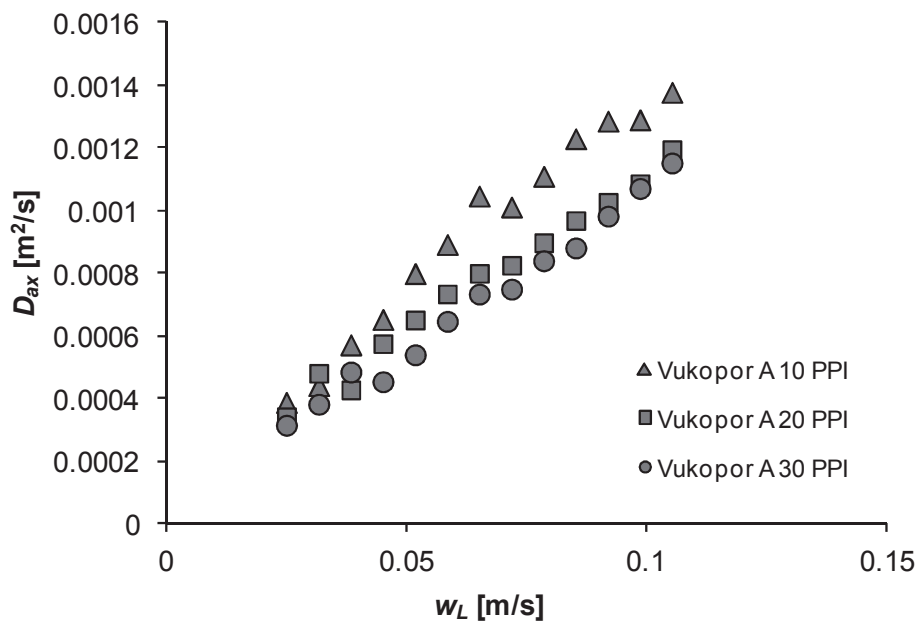


Fig. 9. Influence of the pore density (PPI number) of the solid foams on the axial dispersion
 Rys. 9. Wpływ gęstości porów (liczby PPI) pian stałych na dyspersję osiową

However, when comparing different types of packings, the same definition of d should be used. Therefore, we decided to use the hydraulic diameter, d_h , as the characteristic length, defined as

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{S_v} \quad (12)$$

The results presented in Fig. 10 prove important effect of liquid viscosity on the axial dispersion: dispersion increases with the liquid viscosity. Qualitatively, similar results were obtained for other packings [16].

Taking into account the interstitial liquid velocity, the axial dispersion coefficient can be described by a simple equation correlation in the form:

$$D_{ax} = 0.011 \cdot u_L^{1.06} \quad (13)$$

which, with the average error and standard deviation equals 13% and 8.2%, respectively, describes all the experimental points (irrespective of the foams and liquids), as shown in Fig. 11.

In addition, for the packings tested pressure drop was measured for single-phase liquid flow. It is well known that the flow resistance, $\Delta P/L$, increases with the fluid velocity [17-19] as shown in Fig. 12.

The pressure drop for solid foams is lower in comparison to the random packing; this agrees with the results for the gas flow [20].

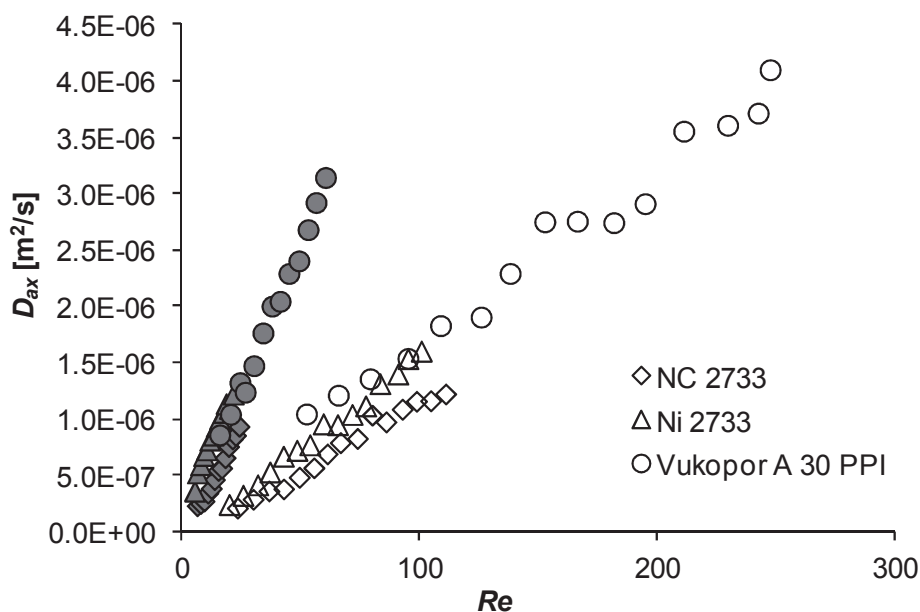


Fig. 10. Influence of the liquid viscosity on the axial dispersion coefficient; white point - water, gray point - 45% glycerol solution

Rys. 10. Wpływ lepkości cieczy na współczynnik dyspersji osiowej, białe punkty - woda, szare punkty - 45% roztwór gliceryny

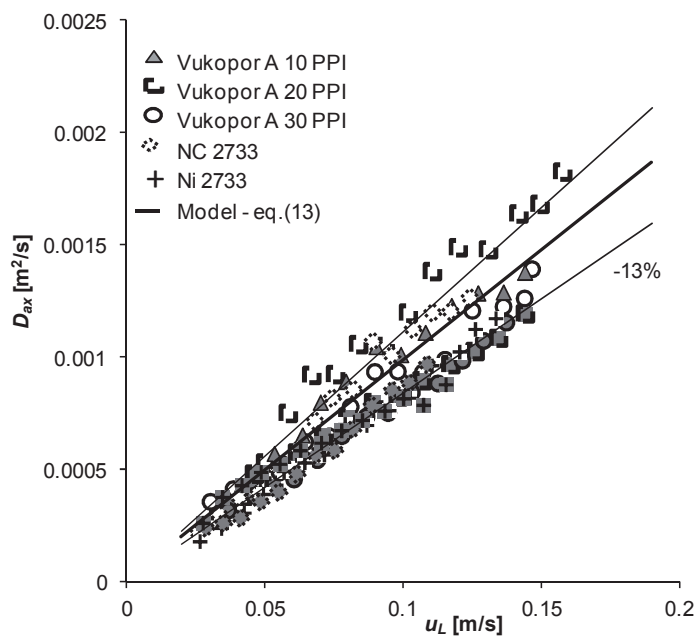


Fig. 11. Comparison experimental and calculated (eq. (13)) values of the axial dispersion. Empty symbols - water, grey symbols - 45% glycerol solutions

Rys. 11. Porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości dyspersji osiowej. Puste symbole - woda, szare - 45% roztwór gliceryny

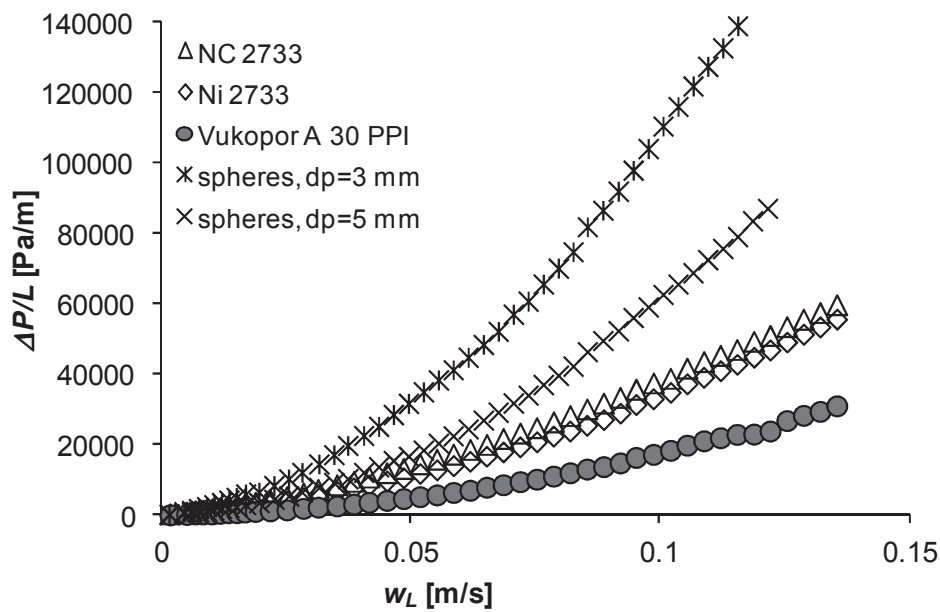


Fig. 12. Flow resistance vs. liquid velocity

Rys. 12. Opory przepływu w funkcji prędkości cieczy

For the solid foams studied, pressure drop increases with the PPI number and liquid viscosity, as shown in Fig. 13; similar observations are presented in the literature.

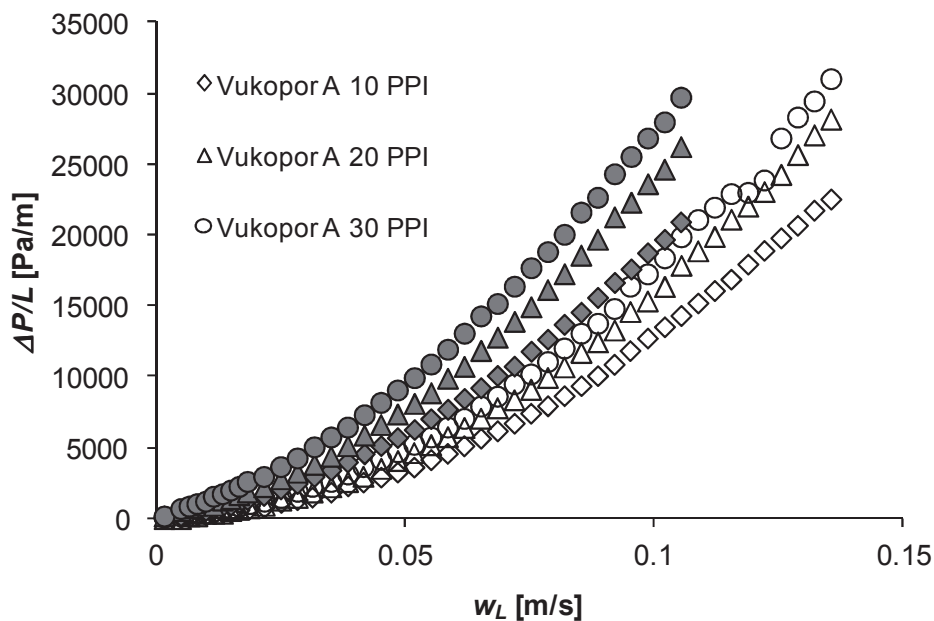


Fig. 13. Influence of the liquid viscosity on flow resistance, white signs - water, grey signs - 45% glycerol solution

Rys. 13. Wpływ lepkości na opory przepływu, białe symbole - woda, szare symbole - 45% roztworów gliceryny

CONCLUSIONS

- The axial dispersion coefficient decreases with increasing the PPI number.
- An inverse relationship was observed for the flow resistance: pressure drop increases with the PPI number, thus the flow resistance is lower for larger pores.
- The results have shown that both the flow resistance and axial dispersion increase with the fluid viscosity.
- D_{ax} for solid foams is much lower than for random packings.
- D_{ax} increases with liquid velocity.

SYMBOLS - OZNACZENIA

| | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C | tracer concentration, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ stężenie wskaźnika, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ |
| C_{t1} | signal measured at Measuring point 1 (see Fig.1A) sygnał mierzony w Punkcie pomiarowym 1 (zob. Rys. 1A) |
| C_{t2} | signal measured at Measuring point 2 (see Fig.1A) sygnał mierzony w Punkcie pomiarowym 2 (zob. Rys. 1A) |
| d | diameter, m średnica, m |
| D_{ax} | axial dispersion coefficient, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ współczynnik dyspersji osiowej, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ |
| d_h | hydraulic diameter, $= 4\varepsilon/S_v$ średnica hydrauliczna, $= 4\varepsilon/S_v$ |
| E | exit age distribution, s^{-1} rozkład czasu przebywania, s^{-1} |
| L | column length (height), m wysokość kolumny, m |
| M | mass, kg masa, kg |
| Pe | Peclet number, $=u_L L/D_{ax}$ liczba Pecleta, $=u_L L/D_{ax}$ |
| Re | Reynolds number, $=u_L d_h \rho_L / \mu_L$ liczba Reynoldsa, $=u_L d_h \rho_L / \mu_L$ |
| S_v | specific surface area, $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ powierzchnia właściwa, $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ |
| t | time, s czas, s |
| t_m | mean residence time, s średni czas przebywania, s |
| u_L | interstitial liquid velocity, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ rzeczywista prędkość cieczy, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| w_L | superficial liquid velocity, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ prędkość cieczy liczona na pusty przekrój aparatu, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ |
| V | volume of the reaktor, m^3 objętość reaktora, m^3 |

| | |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V_L | volumetric liquid flow, $m^3 \cdot s^{-1}$ objętościowe natężenie przepływu, $m^3 \cdot s^{-1}$ |
| z | longitudinal coordinate współrzędna wzdłużna |
| ε | porosity porowatość |
| ε_L | liquid holdup zawieszenie cieczowe |
| θ | dimensionless time, $=t/t_m$ bezwymiarowy czas, $=t/t_m$ |
| σ^2 | variance wariancja |
| ω | frequency częstotliwość |

REFERENCES – PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] Piątek M, Gancarczyk A, Iwaniszyn M, Jodłowski P.J., Łojewska J., Kołodziej A., 2017. Gas-phase flow resistance of metal foams: Experiments and modeling. *AIChE J.*, 63; 1799-1803. DOI: 10.1002/aic.15730.
- [2] Edouard D., Lacroix M., Pham C., Mbodji M., Pham-Huu C., 2008. Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE J.*, 54, 2823-2832. DOI: 10.1002/aic.11594.
- [3] Huang K., Lu K., Ni S., Tong S., 2012. Studies on preparation and catalytic performances of monolithic solid acid catalysts. *Asian J. Chem.*, 24, 997-1002.
- [4] Della Torre A., Montenegro G., Tabor G.R., Wears M.L., 2014. CFD characterization of flow regimes inside open cell foam substrates. *Int. J. Heat Fluid Flow.*, 50, 72-82. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2014.05.005.
- [5] Saber M., Huu T.T., Pham-Huu C., Edouard D., 2012. Residence time distribution, axial liquid dispersion and dynamic-static liquid mass transfer in trickle flow reactor containing β -SiC open-cell foams. *Chem. Eng. J.*, 185-186, 294-299. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.045.
- [6] Hutter C., Zenklusen A., Lang R., von Rohr P.R., 2011. Axial dispersion in metal foams and streamwise-periodic porous media. *Chem. Eng. Sci.* 66, 1132-1141. DOI: 10.1016/j.ces.2010.12.016.
- [7] Levenspiel O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. Third edition, John Wiley and Sons, New York.
- [8] Hill C, Root T. 2014. *Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey.
- [9] Kusse B.R., Westwig E.A., 1998. *Mathematical Physics*, WILEY-VCH.
- [10] Fahim M.A., 1982. Parameter estimation from tracer response measurement. *Chem. Eng. J.*, 25, 1-8.
- [11] Gancarczyk A., Iwaniszyn M., Piątek M., Leszczyński B., Ziółkowski G., Piech D., Janus B., Kleszcz T., Kołodziej A. 2016, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania. *Prace Naukowe ICh PAN*, 20, 63-75.
- [12] Delgado J.M.P.Q., 2006. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat Mass Transfer*, 42, 279-310. DOI: 10.1007/s00231-005-0019-0.
- [13] Montillet A., Comiti J., Legrand J. 1993. Axial-dispersion in liquid flow-through packed reticulated metallic foams and fixed-beds of different structures. *Chem. Eng. J. Bioch. Eng.*, 52, 63-71. DOI: 10.1016/0300-9467(93)80050-X.
- [14] Saber M., Pham-Huu C., Edouard D. 2012. Axial dispersion based on the residence time distribution curves in a millireactor filled with β -SiC foam catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 15011-15017. DOI: 10.1021/ie3017829.
- [15] Mohammed I., Bauer T., Schubert M., Lange R. 2013. Hydrodynamic multiplicity in a tubular reactor with solid foam packings. *Chem. Eng. J.*, 231, 334-344. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.024.

- [16] Jacques G.L., Hennico A., Moon J.S., Vermeulen T. 1963. Longitudinal dispersion in single-phase liquid flow through ordered and random packings. Lawrence Rad. Lab. Report UCRL 10696.
- [17] Pangarkar K., Schildhauer T.J., van Ommen J.R., Nijenhuis J., Kapteijn F., Moulijn J.A. 2008. Structured packings for multiphase catalytic reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3720-3751. DOI: 10.1021/ie800067r.
- [18] Boomsma K., Poulikakos D. 2002. The effects of compression and pore size variations on the liquid flow characteristics in metal foams. *J. Fluid Eng.*, 124, 263-272. DOI: 10.1115/1.1429637.
- [19] Kołodziej A., Łojewska J., Jaroszyński M., Gancarczyk A., Jodłowski P. 2012. Heat transfer and flow resistance for stacked wire gauzes: Experiments and modelling. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 33, 101-108. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2011.11.006.
- [20] Patcas F.C., Garrido G.I., Kraushaar-Czarnetzki B. 2007. CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads. *Chem. Eng. Sci.*, 62, 3984-3990. DOI: 10.1016/j.ces.2007.04.039.

ANNA GANCARCZYK, KATARZYNA SINDERA, MARCIN PIĄTEK, MARZENA IWANISZYN, MATEUSZ KORPYŚ,
MIECZYSLAW JAROSZYŃSKI, BOŻENA JANUS, TADEUSZ KLESZCZ, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

MIESZANIE OSIOWE W PIANACH STAŁYCH

Piany stałe posiadają wiele interesujących właściwości, takich jak np. duża porowatość, duża powierzchnia właściwa, mała gęstość w porównaniu do materiału litego, możliwość wykonywania z różnego rodzaju materiałów, co powoduje, że piany stałe rozpatrywane są jako potencjalne nośniki warstwy aktywnej katalitycznie w reaktorach wielofazowych. Jednak zastosowanie pian stałych w przemyśle wymaga znajomości wielu parametrów pozwalających na poprawne zaprojektowanie reaktora i przeniesienie skali. Jednym z nich, obok znajomości wielkości powierzchni dostępnej dla osadzenia warstwy aktywnej, oporów przepływu czy zawieszenia cieczowego, jest dyspersja osiowa, która ma obecnie szczególnie istotne znaczenie przy projektowaniu krótkich reaktorów. Obserwowany obecnie duży postęp w dziedzinie katalizy spowodował, że coraz częściej obserwowana jest miniaturyzacja reaktorów katalitycznych, w tym zmniejszenie ich długości, co przekłada się na większy wpływ dyspersji osiowej na ostateczną konwersję substratów. Dlatego celem pracy było wyznaczenie współczynników dyspersji osiowej, D_{ax} , dla złoża pian stałych oraz porównanie otrzymanych wyników z wartościami właściwymi dla złoża usypanego.

Badania wykonane zostały zarówno dla pian metalowych (NC 2733 i Ni 2733), jak i ceramicznych (Vukopor A: 10, 20 i 30 PPI, oraz Vukopor S 20 PPI). Dla porównania, eksperymenty przeprowadzono również dla złoża usypanego z kulek szklanych o średnicy 3 mm i 5 mm. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rys. 4. Jako wskaźnik do wyznaczenia krzywej rozkładu czasu przebywania (ang. residence time distribution, RTD) zastosowano 0,5 molowy roztwór KCl.

W pierwszym etapie pracy sprawdzono poprawność prowadzonych eksperymentów; wykonane testy potwierdziły brak stref stagnacji w reaktorze (rys. 6) oraz brak wpływu wysokości złoża na współczynnik dyspersji osiowej dla złoża pian ułożonych w stos o wysokości w zakresie 0,5 – 0,1 m (rys. 7).

W oparciu o wyniki doświadczeń stwierdzono, że współczynnik dyspersji osiowej rośnie ze wzrostem prędkości cieczy, niezależnie od badanego wypełnienia (rys. 8), a jego wartość jest kilkukrotnie mniejsza dla złoża pian stałych niż dla złoża usypanego. Również lepkość płynącego płynu istotnie wpływa na wartość D_{ax} (rys. 10), co zostało sprawdzone w wyniku zastosowania wody i 45% wodnego roztworu gliceryny jako fazy ciekłej. Natomiast parametry morfologiczne pian stałych, jak np. gęstość porów (liczba porów na cal, PPI) nieznacznie wpływa na wartość dyspersji osiowej (rys. 9). Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów opracowano równanie korelacyjne (13), które ze średnim błędem

względny wynoszącym ok. 13% przybliża dane eksperymentalne dla wszystkich badanych pian stałych, niezależnie od stosowanej fazy ciekłej (rys. 11).

Dodatkowo wyznaczono również opory przepływu dla wszystkich badanych typów złoża oraz dla obu stosowanych cieczy. Stwierdzono, że spadki ciśnienia dla złoża pian stałych są, podobnie jak współczynniki dyspersji osiowej, znacznie mniejsze w porównaniu do złoża usypanego (rys. 12), natomiast rosną ze wzrostem lepkości cieczy (rys. 13). Jednak opory przepływu, odwrotnie niż dla D_{ax} , rosną ze wzrostem gęstości porów pian stałych.

Received: 13.11.2017

Accepted: 04.12.2017

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOŁ,
ŁUKASZ HAMRYSZAK

BADANIA AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW OPARTYCH O TLENKI Ni, Co ORAZ Ce W PROCESIE W PRODUKCJI WODORU NA DRODZE PAROWEGO REFORMINGU ETANOLU (ESR)

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

Przeprowadzono badania aktywności katalizatorów: Ni, Co, Ce osadzonych na Al_2O_3 do produkcji wodoru, na drodze parowego reformingu etanolu w zakresie temperatur 413–823 K. Katalizatory wytworzono metodą cytrynianową. Najlepszym spośród badanych katalizatorów okazał się katalizator niklowy, dla którego w 823 K selektywność w kierunku wodoru wynosi 79% przy wydajności wodoru $853 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}$.

Słowa kluczowe: produkcja wodoru, parowy reforming etanolu, metale nieszlachetne

The studies of non-noble catalyst usage in a hydrogen production in the ethanol steam reforming process were performed. Ni/ Al_2O_3 , Co/ Al_2O_3 and Ce/ Al_2O_3 were investigated in the temperature range 413–823 K. The best Ni/ Al_2O_3 catalyst achieved the highest hydrogen yield (above $850 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}$) and H_2 selectivity (about 80%) at 823 K.

Keywords: hydrogen production, ethanol steam reforming, non-noble metal catalysts

1. WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich dwóch dekad pojawiają się próby zastosowania etanolu do produkcji wodoru np. zasilańca ogniwa paliwowe. Rozwój ten podyktowany jest wyczerpywaniem zasobów paliw konwencjonalnych tj. węgla kamiennego, ropy naftowej oraz gazu ziemnego, a także dążeniem do zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska poprzez ograniczenie efektu cieplarnianego i zanieczyszczenia powietrza.

Wodór na masową skalę jest otrzymywany na drodze zgazowania węgla, parowego reformingu węglowodorów (np. metanu, metanolu, etanolu) oraz elektrolizy wody [1]. Obiecującym sposobem jego wytwarzania może być parowy reforming etanolu (ESR – Ethanol Steam Reforming). W niniejszym artykule zajmujemy

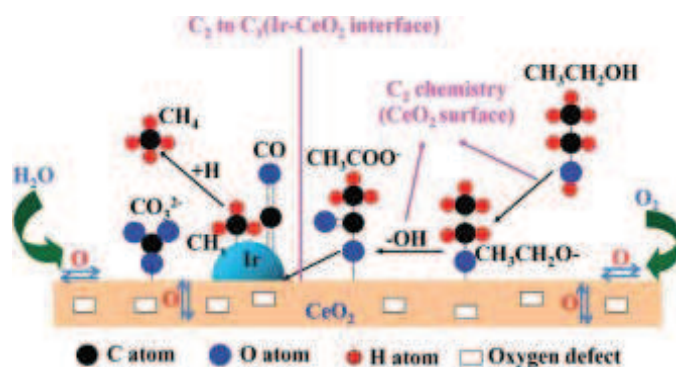
się procesem ESR ponieważ jest on ekologicznym, wydajnym i ekonomicznym sposobem na produkcję wodoru [1]. Etanol jest jednym z ciekłych „nośników energii” pozyskiwanym ze źródeł odnawialnych tj. biomasy [1–4]. Wzrost zainteresowania otrzymywaniem wodoru z etanolu związany jest z faktem, że może on być produkowany z każdego surowca zawierającego skrobię. Ponadto etanol jest znacznie mniej toksyczny od metanolu.

Wodór powstaje w reakcji (1) etanolu z parą wodną, jest to reakcja katalityczna, silnie endotermiczna i przebiegająca zgodnie z równaniem [5–7]:



Mechanizm procesu jest jednak bardzo skomplikowany. Reakcji (1) towarzyszą liczne reakcje uboczne, w wyniku których powstają niepożądane produkty tj. metan, etylen, tlenek węgla, aldehyd octowy, kwas octowy. Od kilkudziesięciu lat trwają intensywne badania zmierzające do opracowania mechanizmu procesu ESR. Zespół Ni [8] w swojej pracy przeglądowej przedstawił reakcje towarzyszące procesowi prowadzonemu w obecności katalizatora niklowego, przedstawione w tabeli 1.

Niezwykle istotną rolę w niniejszym procesie odgrywa katalizator, który powinien być aktywny, selektywny, odporny na dezaktywację, wynikającą z osadzania się depozytów węglowych (koksowania) na jego powierzchni. W celu eliminacji zjawiska koksowania konieczne jest stosowanie nadmiaru pary wodnej w stosunku do etanolu. Katalizator ESR powinien charakteryzować się zdolnością do rozrywania wiązań węgiel–węgiel w cząsteczce etanolu i utleniania ich do dwutlenku węgla (rys.1).



Rys. 1. Mechanizm rozrywania wiązania węgiel–węgiel na katalizatorze Ir/CeO₂ do parowego reformingu etanolu [9]

Fig. 1. Mechanism of breaking the carbon-carbon bond over a Ir/CeO₂ catalyst for ethanol steam reforming [9]

Ponadto katalizator nie powinien promować reakcji utleniania wodoru i tworzenia wiązań węgiel–węgiel (rys.1).

Tabela 1. Reakcje towarzyszące procesowi parowego reformingu etanolu [8]
 Table 1. The main reactions occurring during the ethanol steam reforming [8]

| Nr reakcji | Nazwa reakcji | Reakcja | Uwagi |
|----------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| (2) | Niepełny reforming parowy | $C_2H_5OH + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$ | Niepożądane produkty uboczne, niższa wydajność wodoru |
| (3) | – | $C_2H_5OH + 2H_2 \rightarrow 2CH_4 + H_2O$ | – |
| (4) | Odwodornienie | $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$ | Reakcja zmierzająca do produkcji wodoru |
| (5) | Rozkład aldehydu octowego | $C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$ | – |
| (6) | Parowy reforming aldehydu octowego | $C_2H_4O + H_2O \rightarrow 3H_2 + 2CO$ | – |
| (7) | Odwodnienie | $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ | Reakcja wysoce niepożądana, stanowiąca główne źródło koksu |
| (8) | Tworzenie koksu | $C_2H_4 \rightarrow \text{koks}$ | – |
| (9) | Rozkład | $C_2H_5OH \rightarrow CO + CH_4 + H_2$ | Powstawanie wodoru, niska wydajność tworzenia koksu |
| (10) | – | $2C_2H_5OH \rightarrow C_3H_6O + CO + 3H_2$ | – |
| (11) | – | $C_2H_5OH \rightarrow 0,5CO_2 + 1,5CH_4$ | – |
| Reakcje powstałych produktów ubocznych | | | |
| (12) | Metanizacja | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | – |
| (13) | – | $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ | – |
| (14) | Rozkład metanu | $CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$ | – |
| (15) | Reakcja Boudouarda | $2CO \rightarrow CO_2 + C$ | |
| (16) | Parowa konwersja tlenku węgla | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | Zmniejsza tworzenie koksu, zwiększa produkcję wodoru |

2. KATALIZATORY NA BAZIE NIKLU, KOBALTU, CERU

Od początku lat dwutysięcznych prowadzone są próby opracowania nowych, tańszych niż katalizatory oparte na metalach szlachetnych, katalizatorów do produkcji wodoru w procesie reformingu etanolu parą wodną. Najbardziej obiecującymi wydają się być katalizatory oparte na niklu, kobalcie i cerze. W badaniach podejmowano

próby osadzania w/w metali na różnych nośnikach [5-37], jak również stosowania różnych metod preparatyki [8, 10]. Stwierdzono, że aktywność katalizatorów zależy od zastosowanego nośnika – obecności kwasowych lub zasadowych centrów aktywnych. Wraz ze wzrostem kwasowości podłoża wzrasta tendencja do formowania się depozytów węglowych (koks). Zasadowy nośnik lub dodatek metali alkalicznych do kwaśnego podłoża znacznie hamuje ten proces i może zapobiegać spiekaniu się katalizatora. Poniżej przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący katalizatorów niklowych, kobaltowych oraz cerowych w świetle ich zastosowania w procesie ESR.

2.1. KATALIZATORY NIKLOWE

Katalizatory niklowe badano w zakresie temperatur 523–1023 K. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań aktywności katalizatorów niklowych na różnych nośnikach. Większość spośród przedstawionych układów katalitycznych pozwala na osiągnięcie ponad 80% stopnia konwersji etanolu i ponad 50% selektywności w kierunku wodoru.

Największą aktywność wykazywał katalizator nikłowy na nośniku La_2O_3 otrzymany metodą impregnacji, opisany m.in. przez zespół Fatsikostasa [5]. Osiągał on w temperaturze 1023 K ponad 95% selektywności w kierunku wodoru, 10% w kierunku metanu i 20% w kierunku tlenku węgla i wykazał wyjątkową stabilność i odporność na dezaktywację.

Dzięki wprowadzeniu metali alkalicznych (Li i K) do katalizatora nikłowego na nośniku MgO zespół Frusteri [15] uzyskał zwiększoną stabilność i odporność na działanie dezaktywujące koks. Nie wszystkie badania potwierdzają jednak tę tezę [21, 22]. Promowanie katalizatora Ni/CeO₂ potasem nie poprawiło jego stabilności. Po 100 h pracy w 693 K, dla stosunku molowego etanol:woda 1:12, nastąpił spadek selektywności w kierunku tworzenia wodoru, z 85% do 55%. Dla porównania katalizator niepromowany potasem w analogicznych warunkach procesu wykazywał wzrost selektywności w kierunku wodoru z 68% do 75%.

Zespół Fajardo [12] badając katalizator nikłowy na kwaśnym nośniku– Al_2O_3 stwierdził, że dzięki podniesieniu temperatury procesu następuje zahamowanie reakcji rozkładu etanolu do koks w procesie ESR. Zaobserwowano, że Ni/ Al_2O_3 w temperaturze 773 K, katalizuje reakcję dehydratacji etanolu oraz jego rozkład w kierunku koks. Wzrost temperatury procesu do 873 K sprzyja reakcji parowego reformingu etanolu, gwałtownie wzrasta stopień konwersji etanolu i selektywność w kierunku tworzenia wodoru.

Większość z opisanych katalizatorów niklowych na nośnikach: SiO₂ [11], MgO [5, 13–15], La_2O_3 [5], ZnO [23] oraz ZrO₂ [26] wykazywała aktywność w temperaturach powyżej 873 K. Katalizatory na nośnikach: Y₂O₃ [20, 27], TiO₂ [24, 25] oraz CeO₂ [21, 22] są aktywne w relatywnie niskich temperaturach, rzędu 523–777 K i osiągane są na nich znacznie niższe stopnie konwersji etanolu (80%) i selektywności w kierunku wodoru.

Tabela 2. Katalizatory niklowe do produkcji wodoru w procesie parowego reformingu etanolu
 Table 2. Ni-based catalysts used in the process of hydrogen production via the steam reforming of ethanol

| Nośnik | Maksymalny stopień konwersji etanolu % | Maksymalna selektywność do H ₂ % | Temperatura procesu K | Lit. |
|--------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiO ₂ | 100 | 90 | 873 | [11] |
| | 95 | 35 | 823 | [12] |
| MgO | 100 | 80 | 1023 | [5] |
| | 70 | 45 | 823 | [12] |
| | 100 | 87 | 923 | [13] |
| | 94/78 _{5h} | – | 923 | [14] |
| | – | 95 | 923 | [15] |
| Al ₂ O ₃ | 85 | 90 | 873 | [16] |
| | 100 | 63 | 773 | [17] |
| | 100 | 91 | 773 | [18] |
| | 100 | 67 | 673 | [19] |
| | 77 | 44 | 523 | [20] |
| | 25 | 5 | 673 | [12] |
| CeO ₂ | 100 | 74 | 773 | [21] |
| | 100/60 _{100h} | 85/55 _{100h} | 693 | [22] |
| La ₂ O ₃ | 81 | 49 | 593 | [20] |
| | 100 | 95 | 1023 | [5] |
| | 100 | 89 | 973 | [23] |
| ZnO | 10 | 30 | 673 | [15] |
| | 100 | 89 | 923 | [23] |
| TiO ₂ | 89 | 55 | 773 | [24] |
| | 99 | – | 773 | [25] |
| ZrO ₂ | 100 | 100 | 823 | [26] |
| Y ₂ O ₃ | 98 | 45 | 623 | [27] |
| | 82 | 43 | 523 | [20] |

2.2. KATALIZATORY KOBALTOWE

Zastosowanie kobaltu jako katalizatora ESR pozwoliło na obniżenie temperatury procesu do 693–793 K. Katalizatory te mają większą niż katalizatory niklowe zdolność do rozrywania wiązania węgiel–węgiel. W tabeli 3 zestawiono dane literaturowe dotyczące aktywności katalizatorów kobaltowych na różnych nośnikach w procesie ESR.

Zespół Llorca [28] przeprowadził badania aktywności katalizatorów kobaltowych osadzonych m.in. na CeO_2 , SiO_2 , MgO , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , wytworzonych metodą impregnacji. Największą aktywność wykazywał katalizator na nośniku ZnO , osiągając 100% stopnia konwersji etanolu, 71% selektywności w kierunku wodoru, 24% selektywności w kierunku CO_2 i 18% selektywności w kierunku CH_4 , w relatywnie niskiej temperaturze 723 K. Zwiększenie zasadowości nośnika ZnO poprzez promowanie sodem przyczyniło się do wzrostu jego stabilności i zmniejszenia osadzania koksu w procesie ESR [29].

Katalizator o podobnej aktywności do tej otrzymanej na nośniku ZnO uzyskał zespół Kwak [30] na katalizatorze Co_2MnO_4 o strukturze spinelowej w znacznie wyższej temperaturze – 973 K. Struktura spinelowa tego katalizatora pozwala na uzyskanie większej stabilności pracy i zapobiega jego spiekaniu. Tlen obecny w MnO_4 zwiększa aktywność kobaltu w kierunku tworzenia wodoru i hamuje powstawanie CO [30].

Badania aktywności katalizatora kobaltowego na nośnikach: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , C wykonane m.in. przez zespół Haga [29] dowiodły, że Al_2O_3 w temperaturze 673 K hamuje reakcję metanizacji etanolu i jego rozkład do koksu. Ponadto selektywność w kierunku wodoru na nośnikach spada w następującym porządku: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{C}$.

Zespół Batista [30] przedstawił badania, zgodnie z którymi po 9 h procesu ESR w temperaturze 673 K zdolność do osadzania się koksu spada w następującej kolejności: Al_2O_3 (24,6% koksu) $>$ MgO (17,0% koksu) $>$ SiO_2 (14,2% koksu).

Zespół Cavallaro [35] wykazał, że w temperaturze 973 K bardziej odporny na osadzanie się koksu jest katalizator na zasadowym nośniku MgO niż katalizator na nośniku kwaśnym Al_2O_3 . Kwaśny charakter nośnika np. Al_2O_3 sprzyja reakcji odwodnienia etanolu do etylenu oraz większemu usuwaniu CO [30].

Na pozostałych nośnikach: CeO_2 , Sm_2O_3 , La_2O_3 procesowi ESR towarzyszy reakcja rozkładu etanolu do acetonu, tym samym selektywność w kierunku wodoru jest niska (60–70%), a selektywność w kierunku CO_2 wynosi 20% dla temperatury 723 K.

2.3. KATALIZATORY CEROWE

W tabeli 4 przedstawiono wyniki badań aktywności katalizatorów cerowych na różnych nośnikach w procesie ESR.

Tabela 3. Katalizatory kobaltowe do produkcji wodoru w procesie parowego reformingu etanolu
 Table 3. Co-based catalysts used in the process of hydrogen production via the steam reforming of ethanol

| Nośnik | Maksymalny stopień konwersji etanolu % | Maksymalna selektywność do H ₂ % | Temperatura procesu K | Lit. |
|--------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| SiO ₂ | 87 | 50 | 723 | [28] |
| | – | – | 673 | [31] |
| | 89–97 | 62–72 | 673 | [32] |
| MgO | 29 | 55 | 723 | [28] |
| | – | – | 673 | [31] |
| Al ₂ O ₃ | 100 | 0,8 | 723 | [28] |
| | 100 | – | 673 | [31] |
| | 99 | 60 | 673 | [32] |
| | 99 | – | 723–873 | [33] |
| | 70 | 5,5 | 773 | [34] |
| CeO ₂ | 94 | 70 | 723 | [28] |
| La ₂ O ₃ | 85 | 63 | 723 | [28] |
| ZrO ₂ | – | – | 673 | [31] |
| | 100 | 74 | 693 | [10] |
| TiO ₂ | – | – | 673 | [31] |
| ZnO | 100 | 66–71 | 723 | [28] |
| V ₂ O ₅ | 100 | 53 | 723 | [28] |
| Sm ₂ O ₃ | 86 | 65 | 723 | [28] |
| C | 100 | – | 673 | [31] |
| MnO ₄ | 100 | 71 | 973 | [30] |

Zespół de Lima badał aktywność katalizatora na ZrO₂ w procesie ESR. Katalizator ten był odporny na osadzanie się koksu, zapewniał dobrą stabilność katalizatora i wysoką selektywność w kierunku wodoru [37].

Pinton i współpracownicy [38] badając katalizatory wytworzone metodą współstrącania i impregnacji o różnym stosunku Ce do nośnika – NiO lub Co₃O₄. Największą aktywność wykazywał katalizator Ce:Ni o stosunku 6:4.

Z doniesień literaturowych wynika, że CeO_2 jest wysoce stabilnym i relatywnie selektywnym zarówno katalizatorem, jak i nośnikiem w procesie ESR [21, 22, 28].

Tabela 4. Katalizatory cerowe do produkcji wodoru w procesie parowego reformingu etanolu
Table 4. Ce-based catalysts used in the process of hydrogen production via the steam reforming of ethanol

| Nośnik | Maksymalny stopień konwersji etanolu % | Maksymalna selektywność do H_2 % | Temperatura procesu K | Lit. |
|-------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ZrO_2 | 100 | 70 | 773 | [36] |
| NiO | 100 | – | 773 | [37] |
| Co_3O_4 | 30 | – | 773 | [37] |

Na podstawie przedstawionych danych wynikających z analizy dostępnej literatury można stwierdzić, że często te dane są niekompletne lub rozbieżne. Mogą one wynikać zarówno z różnic w składzie katalizatora jak i składzie mieszaniny zasilającej oraz metody preparatyki. Trudno więc, na podstawie publikowanych danych wytypować optymalny skład katalizatora do produkcji wodoru w reformingu etanolu parą wodną. Wciąż aktualna wydaje się więc potrzeba prowadzenia badań nad opracowaniem nowych, tańszych, aktywnych i, co najważniejsze, selektywnych układów katalitycznych do wytwarzania wodoru w procesie ESR.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

3.1. SYNTEZA KATALIZATORÓW DWUSKŁADNIKOWYCH ($\text{Me}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Do wytworzenia katalizatorów zastosowano metodę homogenizacji kwasem cytrynowym.

3.1.1. PRZEPIS PREPARATYWNY OTRZYMANIA KATALIZATORÓW METODĄ CYTRYNIANOWĄ

W osobnych zlewkach rozpuszczono naważki soli metali w 2,5-molowym wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Ilość roztworu kwasu cytrynowego ustalono na podstawie obliczeń stechiometrycznych.

Rozpuszczone roztwory soli metali wlewa się do kolby okrągłodennej o pojemności 2000 ml. Kolbę montuje się na wyparce rotacyjnej i ogrzewa w łaźni olejowej, w zakresie temperatur 363–386 K, przy wymuszonym przepływie powietrza, odbierając wodę w odbieralniku. Syntezę prowadzi się do momentu otrzymania suchej masy cytrynianów (do 4 dni). Powstałe cytryniany rozdrabnia się w moździerz, a następnie wprowadza się małymi porcjami do kolby okrągłodennej umieszczonej

w czaszy grzejnej, w której prowadzi się reakcję rozkładu. Proces rozkładu cytrynianów wymaga szczególnej uwagi, ponieważ jest procesem wybuchowym. Otrzymane w wyniku rozkładu tlenki poddawane są procesowi kalcynacji. Kalcynację prowadzi się w piecu muflowym w zakresie temperatur zależnym od składu katalizatora.

3.2. POMIAR AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW Ni, Co, Ce NA NOŚNIKU Al_2O_3

Aktywność badanych katalizatorów oceniano na podstawie wartości stopnia konwersji etanolu, selektywności w kierunku tworzenia wodoru oraz wydajności wodoru.

Stopień konwersji α liczono korzystając z wzoru:

$$\alpha = \frac{F_{Et}^1 - F_{Et}^2}{F_{Et}^1} 100\% \quad (2)$$

Do obliczania wartości selektywności w kierunku tworzenia wodoru stosowano wzór:

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}^2}{6(F_{Et}^1 - F_{Et}^2)} 100\% \quad (3)$$

Wydajność otrzymanego wodoru zdefiniowano jako stosunek natężenia przepływu wyprodukowanego wodoru do ilości katalizatora:

$$W_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{m_{kat.}} \quad [l \cdot h^{-1} \cdot kg_{kat}^{-1}] \quad (4)$$

Selektywność w kierunku tlenku węgla (CO) i metanu (CH_4) liczono za pomocą poniżej przedstawionych wzorów:

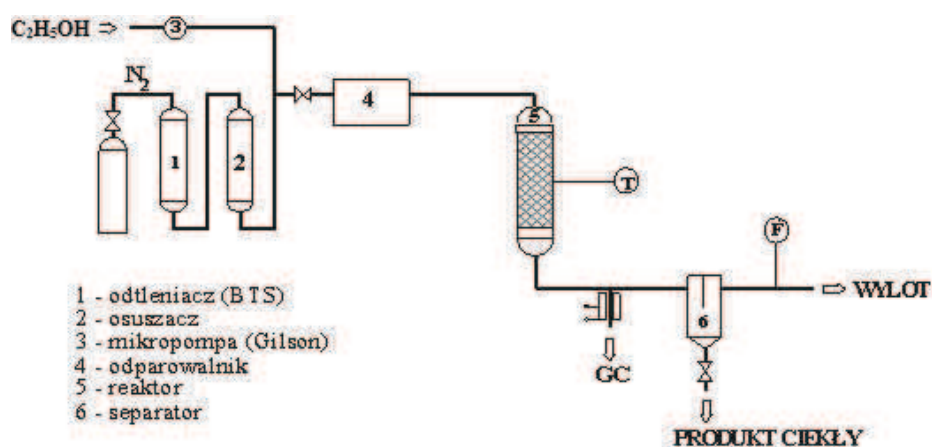
$$S_{CO} = \frac{F_{CO}^2}{2(F_{Et}^1 - F_{Et}^2)} 100\% \quad (5)$$

$$S_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^2}{2(F_{Et}^1 - F_{Et}^2)} 100\% \quad (6)$$

Pomiary prowadzono w reaktorze rurowym, podłączonym „on line” do chromatografu gazowego VARIAN STAR 3800. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku 2.

Do pomiarów użyto próbek katalizatorów o masie 2,0 g oraz frakcji 0,8–1,0 mm. Etanol podawano do odparownika przy pomocy mikropompy dozującej i dalej ze strumieniem azotu, mieszaninę reakcyjną (gazową) kierowano do reaktora. Substraty oraz produkty doprowadzono do chromatografu firmy VARIAN STAR

3800, grzaną do temperatury 443 K linią transferową. Do analizy gazów stosowano układ kolumn Carbo Plot P7, 25 m·0.53 mm i Supelcowax 10, 30 m·0,32 mm. Etanol oznaczano ilościowo na kolumnie Supelcowax stosując detektor FID, a pozostałe gazy na kolumnie Carbo Plot używając detektora TCD. W celu zwiększenia czułości analizy tlenków węgla oraz metanu zastosowano umieszczony szeregowo za detektorem TCD metanizer wraz z detektorem FID. Pomiary prowadzono dla natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej wynoszącego $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, stężenia początkowego etanolu wynoszącego $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresie temperatur 413–823 K.



Rys. 2. Schemat aparatury doświadczalnej

Fig. 2. Experimental apparatus scheme

3.3. POMIARY AKTYWNOŚCI BADANYCH KATALIZATORÓW W PROCESIE ESR

Otrzymane katalizatory były poddawane testom określającym ich aktywność w procesie produkcji wodoru na drodze reformingu etanolu parą wodną. Zestawienie badanych katalizatorów przedstawiono w tabeli 5. Dla każdej z badanych próbek katalizatora określano stopień przereagowania etanolu, wydajność wodoru i selektywności w kierunku tworzenia H_2 , CO , CH_4 .

Zakres temperatur pomiarów dostosowany był do aktywności katalizatora, którą określano w pomiarach wstępnych (pw). W pomiarach tych skrócono czas stabilizacji w zadanej temperaturze do 30 minut i przeprowadzano dla punktu pomiarowego tylko jedną analizę. Stwierdzono, że katalizatory niklowy i kobaltowy były aktywne w zakresie temperatur 413–513 K, a cerowy 633–773 K.

Pomiary właściwe prowadzono od ustalonej w pomiarach wstępnych temperatury podwyższając ją o 20 stopni. W pomiarach właściwych stabilizacja temperatury trwała około 2 godzin, a analiza produktów była powtarzana co najmniej trzykrotnie. W przypadku katalizatorów niklowych i kobaltowych w trakcie pomiarów ich aktywności, po osiągnięciu dla katalizatorów kobaltowych ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 615 K,

a niklowych ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 823 K zaobserwowano stopniowy spadek natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej, aż do całkowitego zablokowania przepływu. Świadczyło to o zwiększeniu oporów przepływu. Przy rozładowywaniu reaktora zaobserwowano zmianę struktury katalizatora. Prowadzenie testów katalizatorów dla wyższych niż podane powyżej temperatury okazało się niemożliwe.

Wyniki pomiarów aktywności badanych katalizatorów i ich skład przedstawiono w tabeli 5 i w formie wykresów zależności: stopnia przereagowania etanolu, wydajności wodoru i selektywności w kierunku tworzenia wodoru, tlenku węgla i metanu od temperatury.

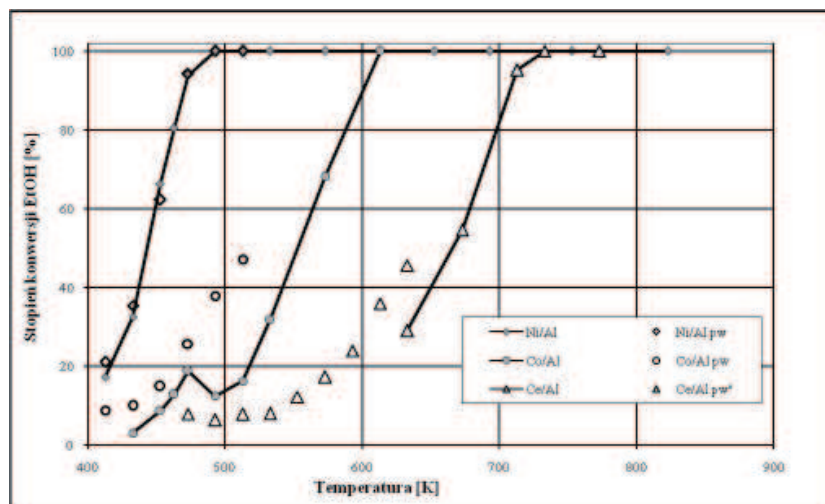
W tabeli 5 przedstawiono maksymalne wartości stopnia konwersji etanolu (α), maksymalne wydajności wodoru (W_{H_2}) oraz temperatury, w których zostały osiągnięte, selektywności w kierunku tworzenia wodoru, metanu i tlenku węgla (S_{CO} , S_{CH_4}).

Katalizator niklowy poddawano testom aktywności w zakresie temperatur 413–823 K, kobaltowy 433–613 K, a katalizator cerowy w zakresie temperatur 633–773 K. Wszystkie badane katalizatory osiągnęły 100% stopień konwersji etanolu (tabela 5).

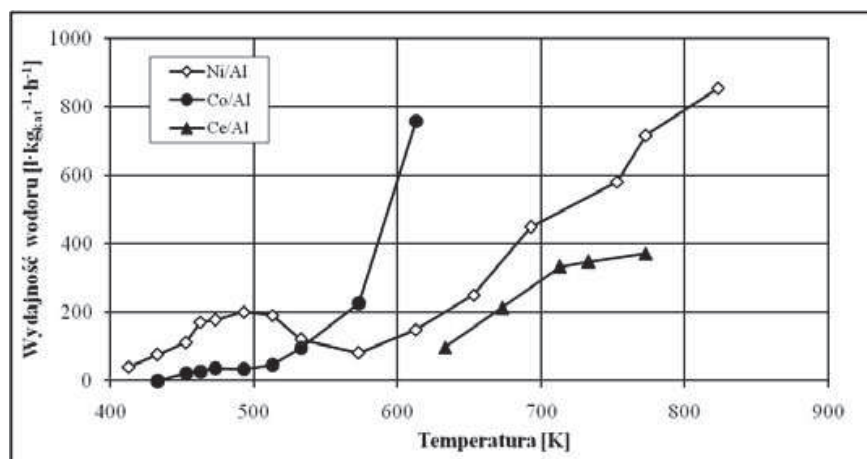
Tabela 5. Skład katalizatorów i maksymalne parametry uzyskane podczas ESR
Table 5. The composition of catalysts and maximum parameters in ESR process

| Katalizator | % Udział tlenku metalu | $T_{\text{maks.}}$ K | Stopień konwersji % | S_{H_2} % | W_{H_2} $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$ | S_{CH_4} % | S_{CO} % |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Co/ Al_2O_3 | 63,84/36,12 | 613 | 100 | 67 | 758 | 41 | 2 |
| Ni/ Al_2O_3 | 63,84/36,12 | 823 | 100 | 79 | 853 | 31 | 35 |
| Ce/ Al_2O_3 | 63,84/36,12 | 773 | 100 | 23 | 372 | 9 | 3 |

Na rysunku 3 przedstawiono zależności stopni przereagowania etanolu od temperatury dla badanych katalizatorów. Charakter tych zależności jest dla wszystkich badanych katalizatorów analogiczny, stopień przereagowania rośnie wraz z temperaturą, osiągając 100%. Katalizator niklowy osiąga maksymalny stopień przereagowania już dla temperatury 493 K, kobaltowy dla 613 K, a cerowy dopiero dla 733 K. Dla katalizatorów kobaltowych daje się zauważyć obniżenie mierzonych parametrów aktywności w pomiarach właściwych w porównaniu z pomiarami wstępnymi. Może to dowodzić jego niestabilności.



Rys. 3. Zależność stopnia przereagowania metanolu od temperatury dla badanych katalizatorów. Znaczniki „zapelnione” dotyczą pomiarów właściwych, a „puste” pomiarów wstępnych
 Fig. 3. The temperature dependence of ethanol conversion for the tested catalysts. The “filled” markers concern appropriate measurements and “blank” pre-measurements

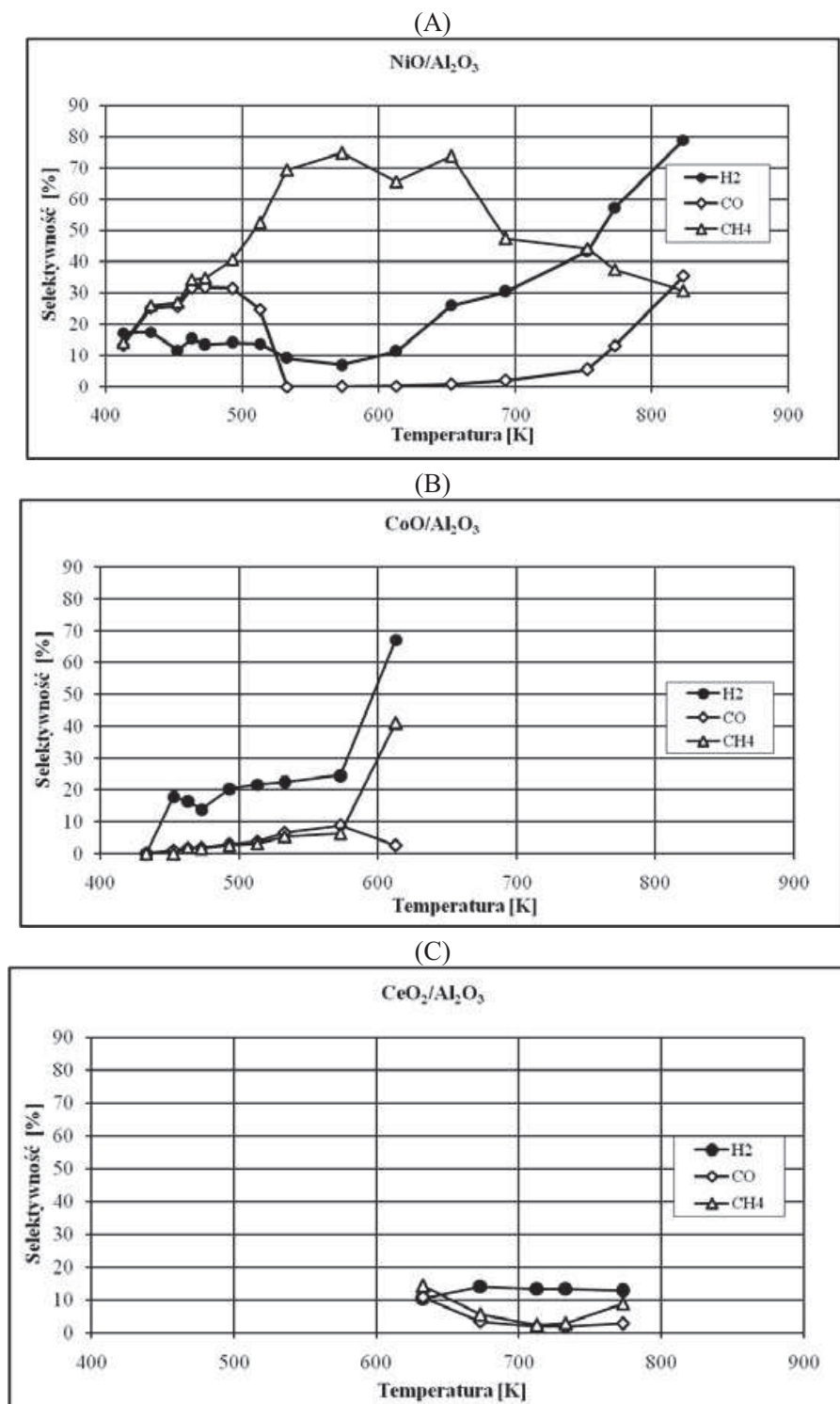


Rys. 4. Zależność wydajności wodoru od temperatury w procesie ESR
 Fig. 4. The temperature dependence of hydrogen yield in ESR process

Na rysunku 4 przedstawiono zależności wydajności wodoru od temperatury dla badanych katalizatorów. Najwyższą wydajność wodoru wynoszącą $853 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$, uzyskano na katalizatorze $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, dla 823 K. Katalizator kobaltowy w porównaniu z katalizatorem niklowym uzyskał nieco niższą wydajność wodoru w temperaturze bliskiej temperatury spiekania, wynoszącą $758 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$ dla 613 K. Katalizator cerowy jest wprawdzie bardziej stabilny od pozostałych, jednak cechuje się zdecydowanie niższą wydajnością wodoru wynoszącą $372 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$ dla 773 K.

Na rysunku 5 przedstawiono zależności selektywności wodoru, tlenku węgla, metanu od temperatury dla badanych katalizatorów.

- (A) Dla katalizatora niklowego selektywność w kierunku tworzenia H_2 w początkowym zakresie temperatur nieznacznie spada, a około 533 K zaczyna rosnąć, aby osiągnąć swą maksymalną wartość około 80% w 823 K. W tej temperaturze nastąpił spadek natężenia przepływu mieszaniny reakcyjnej na wylocie



Rys. 5. Zależność selektywności wodoru, tlenku węgla i metanu od temperatury dla katalizatora:

A) niklowego, B) kobaltowego, C) cerowego na Al₂O₃ w procesie ESR

Fig. 5. The temperature dependence of H₂, CO, CH₄ selectivity for A) Ni, B) Co, C) Ce catalysts over Al₂O₃ in ESR process

z reaktora, stwierdzono spiczenie katalizatora. Jak dowodzi zespół Comasa [17] w pracy dotyczącej procesu ESR na Ni/Al₂O₃, obserwowany wzrost selektywności w kierunku H₂ w temperaturach przekraczających 773 K może mieć związek

z parowym reformingiem metanu, którego głównymi produktami są wodór i tlenek węgla, a nie jak dotychczas sądzono, z parową konwersją tlenku węgla (16).

Selektywność w kierunku CO rośnie do poziomu około 70% i stabilizuje się w zakresie temperatur od 533 do 673 K, po czym zaczyna spadać osiągając wartość 30% dla 813 K.

Zależność selektywności w kierunku CH₄ od temperatury ma bardziej skomplikowany przebieg. W początkowym zakresie temperatur od 413 do 453 K rośnie osiągając maksimum na poziomie 30%, następnie maleje do 0 dla 513 K. Powyżej około 653 K zaczyna ona rosnać osiągając w 813 K powyżej 30%.

Dla zakresu temperatur 493–533 K spadek selektywności w kierunku CO i gwałtowny wzrost selektywności w kierunku tworzenia CH₄ sugeruje współistnienie m.in. równoległych reakcji: parowego reformingu etanolu (1) oraz metanizacji CO (12) [17].

Za dezaktywację katalizatora (spieczenie) prawdopodobnie jest odpowiedzialna reakcja rozkładu metanu do węgla i wodoru (14). Badany katalizator Ni/Al₂O₃ otrzymany metodą cytrynianową wykazuje zbliżoną aktywność do katalizatorów Ni/Al₂O₃ otrzymanych m.in. metodą współstrącenia i impregnacji [16] oraz przez Comasa [17] (tabela 2).

- (B) Dla katalizatora kobaltowego selektywność w kierunku tworzenia H₂ rośnie w przedziale od 413 do 453 K do 20%, stabilizuje się na tym poziomie, a w 573 K zaczyna gwałtownie rosnać, osiągając wartość zbliżoną do 70%.

Selektywności w kierunku CO i CH₄ utrzymują się na podobnym do siebie, niskim, około 5% poziomie do 573 K, po czym selektywność w kierunku CH₄ zaczyna rosnać, a w kierunku CO maleć.

Wydaje się, iż dominującą reakcją w zakresie temperatur 443–553 K jest parowy reforming etanolu (1). W zakresie temperatur 453–573 K reakcją odpowiedzialną za powstawanie CO i CH₄, jak sugeruje zespół Batista [32], może być rozkład etanolu do H₂, CO i CH₄ (9). Gwałtowny wzrost selektywności w kierunku metanu w 613 K jest związany z reakcją metanizacji CO i/lub parową konwersją CO w obecności wodoru. Powyżej 613 K następuje dezaktywacja katalizatora, która jest konsekwencją reakcji rozkładu CH₄. Aktywność badanego katalizatora Co/Al₂O₃ otrzymanego metodą impregnacji, o zawartości kobaltu 8 i 18%, jest zbliżona do tej, jaką otrzymał zespół Batista [32] (tabela 3) dla 673 K, stosunku molowego etanol:woda 1:3.

- (C) Dla katalizatora cerowego selektywność w kierunku tworzenia H₂ praktycznie nie zmienia się osiągając wartości około 10%. Zależności selektywności w kierunku tworzenia CO i CH₄ mają podobny charakter, osiągają wartości poniżej 10% dla 623 K, po czym zaczynają rosnać.

Zbliżone wartości selektywności w kierunku tworzenia H₂, CO i CH₄ mogą sugerować rozkład etanolu według reakcji (9). Otrzymane wyniki są zbliżone do tych, jakie uzyskał zespół de Lima [36] na katalizatorze cerowym na nośniku ZrO₂ w temperaturze 773 K, dla mieszaniny reakcyjnej etanol:woda 1:3, przy 100% stopniu konwersji etanolu, gdzie głównymi produktami są wodór otrzymany w reakcji (1) i etylen powstały w reakcji odwodornienia etanolu (7) oraz niewielkie ilości metanu

i aldehydu octowego. W odróżnieniu od prezentowanych wyników badań, zespół de Lima [36] nie zaobserwował powstawania tlenku węgla.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzono syntezę katalizatorów dwuskładnikowych: niklowego, kobaltowego, cerowego na Al_2O_3 , w których udział masowy tlenków metali wynosił odpowiednio 63,84% i 36,12%.

Katalizator nikłowy i kobaltowy uległy dezaktywacji polegającej na spieczeniu w temperaturach: nikłowy 823 K, a kobaltowy w 613 K.

Najlepszym z badanych katalizatorów wydaje się katalizator nikłowy. Osiągnął on 100% konwersję etanolu już w temperaturze 493 K, dla temperatury 823 K osiągnął maksymalną selektywność w kierunku wodoru około 80%, przy wydajności wodoru powyżej $850 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}_{\text{kat.}}^{-1}$. Biorąc pod uwagę wydajność wodoru, selektywności w kierunku tworzenia produktów ubocznych, a w szczególności tlenku węgla i metanu oraz spiekanie się katalizatora, produkcję wodoru powinno prowadzić się w temperaturze poniżej 750 K.

Katalizator kobaltowy, pomimo iż uzyskał niższą, wynoszącą 67%, selektywność w kierunku tworzenia wodoru (w porównaniu z katalizatorem nikłowym) jednakże w znacznie niższej bo wynoszącej 613 K temperaturze. Cechuje go też niższa selektywność w kierunku tworzenia CO. Podobnie jak katalizator nikłowy uległ dezaktywacji, dlatego należy prowadzić proces w temperaturach poniżej 600 K.

Katalizator cerowy jest wprawdzie bardziej stabilny, jednak cechuje się zdecydowanie niższą aktywnością.

OZNACZENIA – SYMBOLS

| | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| α | – stopień konwersji, % conversion degree |
| F | – molowe natężenie przepływu, $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ molar flow rate |
| S | – selektywność, % selectivity |
| W | – wydajność, $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ yield |
| V | – objętościowe natężenie przepływu, $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ volume flow rate |
| m | – masa, g mass |

| | |
|-----------------|-----------------------------------------------|
| 1 | – wlot do reaktora inlet to the reactor |
| 2 | – wylot z reaktora outlet from the reactor |
| Et | – etanol ethanol |
| H ₂ | – wodór hydrogen |
| CO | – tlenek węgla carbon oxide |
| CO ₂ | – dwutlenek węgla carbon dioxide |
| CH ₄ | – metan methane |
| kat. | – katalizator catalyst |

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Gonzalez-Gil R., Chamorro-Burgos I., Herrera C., Larrubia M.A., Laborde M., Marino F., Alemany L.J., 2015. Production of hydrogen by catalytic steam reforming of oxygenated model compounds on Ni-modified supported catalysts. Simulation and experimental study. *Int. J. of Hydrogen Energ.*, 40, 11217-11227. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.05.167.
- [2] Sufang H., Zhanqiang M., Nengsheng L., Lei Z., Jichang L., Xiaofeng L., Jing W., Dedong H., Yongming L., 2017. Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Effect of nickel precursor. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42, 14429-14438. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.02.115.
- [3] Calles J.A., Carrero A., Vizcaíno A.J., Lindo M., 2015. Effect of Ce and Zr Addition to Ni/SiO₂ Catalysts for Hydrogen Production through Ethanol Steam Reforming. *Catalysts*, 5, 58-76. DOI:10.3390/catal5010058.
- [4] Song J.H., Han S.J., Yoo J., Park S., Kim D.H., Song I.K., 2016. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr-Al₂O₃-ZrO₂ aerogel catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 424, 342-350. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.09.013.
- [5] Fatsikostas A.N., Kondarides D.I., Verykios X.E., 2002. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catal. Today*, 75, 145-155. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00057-3.
- [6] Shinoki T., Sono Y., Ota K., Funaki J., Hirata K., 2007. Hydrogen Production Using Ethanol-Steam-Reforming Reactor with Cu/ZnO/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ Catalysts. *International Conference on Power Engineering*, Hangzhou, China.
- [7] Kumar A., Prasad R., Sharma Y.C., 2014. Steam Reforming of Ethanol: Production of Renewable Hydrogen. *Int. J. Environ. Res. Development*, 4, 203-212.
- [8] Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., 2007. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32, 3238-3247. DOI:10.1016/j.ijhydene.2007.04.038.
- [9] Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W., 2015. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 44, 132-148. DOI: 10.1016/j.rser.2014.12.023.
- [10] Sengodan S., Lan R., Humphreys J., Du D., Xu W., Wang H., Tao S., 2018. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82, 761-780. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.071.
- [11] Wu Ch., Dupont V., Nahil M.A., Dou B., Chen H., Williams P.T., 2017. Investigation of Ni/SiO₂ catalysts prepared at different conditions for hydrogen production from ethanol steam reforming. *J. Energy Inst.*, 90, 276-284. DOI: 10.1016/j.joei.2016.01.002.

- [12] Fajardo H.V., Longo E., Mezalira D., Nuernberg G., Almerindo G., Collasiol A., Probst L.D., Garcia I.S., Carreno N.V., 2010. Influence of support on catalytic behaviour of nickel catalysts in the steam reforming of ethanol for hydrogen production. *Environ. Chem. Lett.*, 8, 79–85. DOI 10.1007/s10311-008-0195-5.
- [13] Freni S., Cavallaro S., Mondello N., Spadaro L., Frusteri F., 2003. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catal. Commun.*, 4, 259-268. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00051-7.
- [14] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Bonura G., Cavallaro S., 2004. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *J. Power Sources*, 132, 139-144. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.032.
- [15] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Di Blasi O., Bonura G., Cavallaro S., 2004. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Appl. Catal. A: Gen.*, 270, 1–7. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.03.052.
- [16] Akande A.J., Idem R.O., Dalai A.K., 2005. Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production. *Appl. Catal. A- Gen.*, 287, 159-175. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.03.046.
- [17] Comas J., Marino F., Laborde M., Amadeo N., 2004. Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. J.*, 98, 61-68. DOI: 10.1016/S1385-8947(03)00186-4.
- [18] Comas J., Dieuzeide M.L., Baronetti G., Laborde M., Amadeo N., 2006. Methane steam reforming and ethanol steam reforming using a Ni(II)-Al(III) catalyst prepared from lamellar double hydroxides. *Chem. Eng. J.*, 118, 11-15. DOI: 10.1016/j.cej.2006.01.003.
- [19] Yaakob Z., Bshish A., Ebshish A., Tasirin S. M., Alhasan F. H., 2013. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel catalysts supported on sol gel made alumina: influence of calcination temperature on supports. *Materials*, 6, 2229-2239. DOI: 10.3390/ma6062229.
- [20] Sun J., Qiu X-P., Wu F., Zhu W-T., 2005. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 30, 437-445. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.11.005.
- [21] Fajardo H.V., Probst L.F.D., Carreno N.L., Garcia I.T.S., Valentini A., 2007. Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming Over Ni/CeO₂ Nanocomposite Catalysts. *Catal. Lett.*, 119, 228-236. DOI: 10.1007/s10562-007-9222-6.
- [22] Słowik G., Greluk M., Rotko M., Machocki A., 2018. Evolution of the structure of unpromoted and potassium-promoted ceriasupported nickel catalysts in the steam reforming of ethanol. *Appl. Catal. B: Environ.*, 221, 490–509. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.09.052.
- [23] Yang Y., Ma J., Wu F., 2006. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 31, 877-882. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.06.029.
- [24] Mulewa W., Tahir M., Amin N.A.S., 2017. MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production. *Chem. Eng. J.*, 326, 956–969. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.012.
- [25] Rossetti I., Lassoa J., Finocchio E., Ramis G., Nichelec V., Signorettoc M., Di Michele A., 2014. TiO₂-supported catalysts for the steam reforming of ethanol. *Appl Catal A: Gen.*, 477, 42–53. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.03.004.
- [26] Bergamaschi V. S., Carvalho F.M.S., Rodrigeus C., Fernandes D.B., 2005. Preparation and evaluation of zirconium microspheres as inorganic exchanger in adsorption of copper and nickel ions and as catalyst in hydrogen production from bioethanol. *Chem. Eng. J.*, 112, 153-158. DOI: 10.1016/j.cej.2005.04.016.
- [27] Sun J., Qiu X., Wu F., Zhu W., Wang W., Hao S., 2004. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 29, 1075-1081. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2003.11.004.
- [28] Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina P.R., 2002. Efficient production of hydrogen over supported Co catalysts from ethanol steam reforming. *J. Catal.*, 209, 306-317. DOI: 10.1006/jcat.2002.3643.
- [29] Llorca J., Homs N., Sales J., Fierro J.-L.G., de la Piscina P.R., 2004. Effect of sodium addition on the performance of Co–ZnO-based catalysts for hydrogen production from bioethanol. *J. Catal.*, 222, 470–480. DOI: 10.1016/j.jcat.2003.12.008.

- [30] Kwak B.S., Lee G., Park S.-M., Kang M., 2015. Effect of MnOx in the catalytic stabilization of Co₂MnO₄ spinel during the ethanol steam reforming reaction. *Appl. Catal. A: Gen.*, 503, 165–175. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.06.037.
- [31] Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S., 1997. Catalytic properties of supported cobalt catalysts for steam reforming of ethanol. *Catal. Lett.*, 48, 223–227. DOI: 10.1023/A:101903940.
- [32] Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A., 2004. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt-based catalysts. *J. Power Sources* 134, 27–32. DOI: :10.1016/j.jpowsour.2004.01.052.
- [33] Garcia S.R., Assaf J.M., 2012. Effect of the Preparation Method on Co/Al₂O₃ Catalyst Applied to Ethanol Steam Reforming Reaction Production of Hydrogen. *Modern Research Catal.*, 1, 52–57. DOI: 10.4236/mrc.2012.13007.
- [34] Sahoo D.R., Vajpai S., Patel S., Pant K.K., 2007. Kinetic modeling of steam reforming of ethanol for the production of hydrogen over Co/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. J.*, 125, 139–147. DOI: 10.1016/j.cej.2006.08.011.
- [35] Cavallaro S, Mondello N, Freni S., 2001. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. *J Power Sources*, 102:198–204.
- [36] de Lima S.M., Silva A.M., Graham U.M., Jacobs G., Davis B.H., Mattos L.V., Noronha F.B., 2009. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. *Appl. Catal. A: Gen.*, 352, 95–113. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.09.040.
- [37] Pinton N., Vidal M.V., Signoretto M., Martínez-Arias A., Cortés Corberán V., 2017. Ethanol steam reforming on nanostructured catalysts of Ni, Co and CeO₂: Influence of synthesis method on activity, deactivation and regenerability. *Catal. Today*, 296, 135–143. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.06.022

MARIA MADEJ-LACHOWSKA, HENRYK MOROZ, HILDEGARDA WYŻGOL, ŁUKASZ HAMRYSZAK

THE INVESTIGATION OF ACTIVITY THE BIMETALLIC CATALYSTS BASED ON NICEL OXIDE, COBALT OXIDE, CERIUM OXIDE IN ETHANOL STEAM REFORMING (ESR)

Ethanol significance is increasing due to its application as chemical energy carrier for instance as the fuel for fuel cells or a potential substitute for gasoline. Ethanol can be easily obtained from several biomass sources. Ethanol steam reforming is a cost-effective and efficient catalytic process of producing hydrogen.

The studies of non-noble catalyst usage in a hydrogen production in the ethanol steam reforming process were performed. Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ and Ce/Al₂O₃ were investigated. The catalysts were prepared using citrate method. The metal oxide mass content was respectively 63.84% and 36.12%.

The catalytic activity was measured using a tubular, flow, fixed-bed reactor using 2 g sample of the catalyst. The catalytic activity in the ESR process was determined under the following conditions: atmospheric pressure, temperature range 413–823 K, the reactant flow 100 ml·min⁻¹, inner ethanol concentration 0.1 g·l⁻¹. The reaction mixture was analyzed chromatographically with the Varian Star 3800 apparatus. The ethanol content was determined by the flame ionization detector (FID) with CP-Wax column. Gases were analyzed by the thermal-conductivity detector (TCD) with Carbo Plot column connected with methanizer and flame ionization detector. No other by species than methanol, CO, CO₂ and CH₄ were detected. The highest H₂ selectivity was achieved with NiO/Al₂O₃.

The Ni/Al₂O₃ catalyst achieved the 100% conversion at low temperature 493 K, however the highest H₂ selectivity (about 80%) and hydrogen yield (above 850 l·h⁻¹·kg_{kat.}⁻¹) were achieved at high temperature

823 K. The Co/Al₂O₃ catalyst characterized by lower H₂ selectivity 67% at 613 K and is also lower CO selectivity than the nickel catalyst. The cerium catalyst is more stable but has significantly lower activity.

Received: 13.11.2017

Accepted: 04.12.2017

ZENON ZIOBROWSKI, ADAM ROTKEGEL, MAREK TAŃCZYK, ROMAN KRUPICZKA

POCHŁANIANIE DITLENKU WĘGLA W CIECZACH JONOWYCH [EMIM][AC] I [BMIM][AC]

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

W pracy przedstawiono wyniki badań równowagowych pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac]. Badania przeprowadzono w analizatorze grawimetrycznym IGA i aparacie barbotażowym, w temperaturach od 20 do 60°C. Stwierdzono, że przebadane cieczki jonowe mają zbliżone wielkości równowagowych pojemności absorpcji w porównaniu do stosowanych w przemyśle 15% wodnych roztworów MEA. Duża pojemność absorpcyjna, stabilność termiczna oraz bardzo mała lotność mogą być alternatywą dla roztworów MEA, pomimo znacznie niższej szybkości absorpcji CO₂ w cieczach jonowych.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, cieczki jonowe

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquids are presented. [bmim][Ac] and [emim][Ac] ionic liquids were investigated in gravimetric analyser IGA and in bubbling apparatus in temperature range 20-60°C. Measured equilibrium carbon dioxide absorption capacities are comparable with those obtained for 15% aqueous MEA solutions used in industry. High absorption capacities, thermal stability and negligible volatility of investigated ionic liquids may be an alternative for MEA solutions despite of much lower carbon dioxide absorption rate in ionic liquids.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie procesami umożliwiającymi obniżenie emisji ditlenku węgla z gazów przemysłowych do atmosfery. Wpływ powstającego ditlenku węgla na efekt cieplarniany jest przedmiotem licznych badań oraz dyskusji naukowych. Usuwanie CO₂ ze spalin i gazów syntezowych może być zrealizowane przy pomocy różnych procesów takich jak: kriogeniczna destylacja, adsorpcja, absorpcja oraz procesy membranowe.

Obecnie najczęściej stosowaną metodą usuwania ditlenku węgla ze spalin na skalę przemysłową jest absorpcja ditlenku węgla w wodnych roztworach amin takich jak: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), metylo-dietanolamina (MDEA) [1,2].

Wyżej wymienione substancje absorbujące ditlenek węgla charakteryzują się takimi własnościami jak: duża pojemność sorpcyjna, niska cena, stosunkowo duża szybkość reakcji. Wykazują one jednak szereg poważnych mankamentów takich jak: znacząca lotność, degradacja termiczna w wyższych temperaturach, degradacja chemiczna, silna korozyjność (zwłaszcza MEA) oraz duże zużycie energii w procesie desorpcji ditlenku węgla.

Zaprojektowanie ekonomicznych układów aparaturowych i zastosowanie nowych absorbentów staje się poważnym wyzwaniem dla naukowców i inżynierów [3]. Prowadzone obecnie badania nad cieczami jonowymi wskazują na ich potencjalne znaczne możliwości absorpcji ditlenku węgla. W przeciwieństwie do roztworów amin ciecze jonowe charakteryzują się następującymi własnościami: bardzo mała prężność par, niepalność, duża stabilność termiczna, szeroki zakres występowania w stanie ciekłym, zdolność rozpuszczania różnorodnej gamy substancji. Kwasowość i zasadowość cieczy jonowych zależy od rodzaju posiadanego anionu. W zależności od struktury ciecze jonowe mogą być hydrofobowe lub hydrofilowe, co rozszerza zakres ich zastosowań w różnych procesach chemicznych. Ze względu na ich znikomą lotność są one uważane za bezpieczne dla środowiska naturalnego, przez co mogą być stosowane jako rozpuszczalniki w wielu reakcjach chemicznych. Szczególnie cenne i popularne są ciecze jonowe, topiące się w stosunkowo niskich temperaturach np. octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]), octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([emim][Ac]), tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][BF₄]) lub heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][PF₆]) [3-7]. Ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość przewidywania niektórych ich własności, takich jak mieszalność z wodą i rozpuszczalnikami organicznymi oraz temperatura topnienia.

Fukumoto i wsp. [8] otrzymali serię cieczy jonowych, które wykazują się dużą szybkością absorpcji CO₂ i uzyskaniem stanu równowagi gaz-ciecz w czasie poniżej 60 minut.

W pracy [9] autorzy stwierdzili, że CO₂ jest silnie rozpuszczalny w cieczach jonowych zawierających kation będący pochodną imidazolu. Ich zdolność do rozpuszczania ditlenku węgla silnie rośnie z ciśnieniem, a maleje wraz ze wzrostem temperatury. Fizyczna absorpcja CO₂ w cieczy jonowej jest utrudniona, ponieważ dla uzyskania wysokiej efektywności procesu konieczne jest jego prowadzenie w warunkach wysokiego ciśnienia przez długi okres czasu (nawet do 24 h).

W pracach [8-11] autorzy stwierdzili wyjątkowo dużą rozpuszczalność ditlenku węgla w octanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym ([bmim][Ac]).

W pracy [12] autorzy dokonali porównania kosztów pracy instalacji opartej na klasycznej metodzie absorpcji CO₂ w roztworze amin z kosztami pracy instalacji usuwania CO₂ wykorzystującej ciecz jonową (bmim)[Ac]. Autorzy stwierdzili, że instalacja

wykorzystująca ciecze jonowe może być tańsza od instalacji tradycyjnej, głównie ze względu na oszczędności energetyczne dotyczące procesu desorpcji.

Przy rosnącej liczbie cieczy jonowych istotne znaczenie ma odpowiedni dobór, określenie własności, porównanie pojemności absorpcyjnej cieczy jonowych oraz możliwości ich zastosowania do usuwania ditlenku węgla w warunkach przemysłowych.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

2.1 Metodyka badań

Opierając się na informacjach literaturowych do badań wybrano następujące ciecze jonowe: octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([bmim][Ac]) oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([emim][Ac]).

Badania równowagowej pojemności absorpcyjnej CO₂ w cieczach jonowych prowadzono w analizatorze grawimetrycznym IGA firmy Hiden oraz w aparacie z barbotażem.

Analizator grawimetryczny IGA umożliwia przeprowadzenie całej procedury pomiarowej związanej z wyznaczaniem pojemności sorpcyjnej CO₂ w dowolnym adsorbencie stałym lub ciekłym. Procedura obejmuje przygotowanie próbki sorbentu, przez odgazowanie próżniowe (10 Pa) i regenerację termiczną, określenie rzeczywistej gęstości adsorbentu, wyznaczanie pojemności sorpcyjnej dla wymaganych temperatur i w zadanym zakresie stężeń CO₂ oraz prezentację wyników pomiarów bądź ich eksport do zewnętrznego programu. Pomiarzy są całkowicie zautomatyzowane i sterowane przez specjalistyczne oprogramowanie.

W analizatorze grawimetrycznym, próbka cieczy jonowej (około 100 mg) umieszczona była w ampułce szklanej omywanej przez mieszaninę gazową zawierającą ditlenek węgla i azot. Masę próbki rejestrowano w sposób ciągły, jako funkcję czasu. W komorze analizatora grawimetrycznego (IGA) znajduje się elektroniczna mikrowaga, zawór dolotowy (MV1) i wylotowy (MV2) oraz elektroniczne układy sterujące. Rozdzielczość pomiarowa mikrowagi wynosi $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ g. Gaz doprowadzano z butli. Mikrowaga oraz układ kontroli ciśnienia były w pełni termostatowane w celu wyeliminowania wpływu zmian temperatury otoczenia. Wahania temperatury w układzie nie przekraczały $\pm 0,2$ K. Pojemności absorpcyjne cieczy jonowych ([bmim][Ac] i [emim][Ac]) wyznaczono eksperymentalnie dla temperatury 40°C i dla szeregu stężeń CO₂ od 13 do 100% CO₂ w mieszaninie z azotem. Sporym utrudnieniem w stosowaniu analizatora grawimetrycznego IGA do wyznaczania pojemności sorpcyjnej CO₂ w wybranych cieczach jonowych jest długi czas dochodzenia układu do stanu równowagi, dochodzący do stu godzin pomiarów. Spowodowane jest to dużymi oporami wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej (brak mieszania fazy ciekłej, mały otwór w ampułce szklanej utrudniający dostęp fazy gazowej do ciekłej). W warunkach przemysłowych

konieczne jest zastosowanie rozwiązań zwiększających szybkość procesu absorpcji CO₂.

Dla porównania otrzymanych wyników pojemności sorpcyjnej CO₂ w cieczach jonowych wykonano badania absorpcji ditlenku węgla w cieczy jonowej w aparacie barbotażowym składającym się z termostatowanego naczynia, w którym znajduje się określona ilość cieczy jonowej. Do naczynia doprowadzony jest strumień gazu zawierającego ditlenek węgla. Gaz przez barbotkę zostaje równomiernie rozprowadzony w cieczy jonowej. Naczynie wyposażone jest w mieszadło, które zwiększa intensyfikację wymiany masy. W czasie pomiarów rejestruje się temperaturę cieczy jonowej, temperaturę łaźni wodnej, temperaturę i natężenie przepływu gazu, oraz czas i zmianę masy cieczy jonowej.

Zdolność absorpcyjną cieczy jonowej określono poprzez rejestrację zmiany masy próbki cieczy jonowej w trakcie procesu absorpcji ditlenku węgla. Masa badanej próbki cieczy jonowej wynosiła ok. 70 g, zmianę masy próbki oznaczano z dokładnością do 0,1 g. Temperaturę absorpcji zmieniano w zakresie od 20 do 60°C.

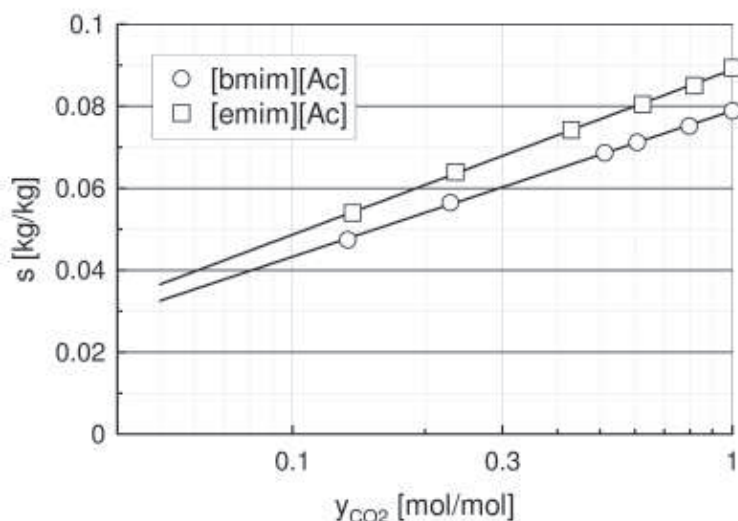
We wszystkich pomiarach natężenie przepływu ditlenku węgla wynosiło 500 cm³·min⁻¹. Po osiągnięciu stanu równowagi międzyfazowej ciecz jonowa – ditlenek węgla w zadanej temperaturze i wykonaniu pomiarów rozpoczynano proces regeneracji cieczy jonowej, polegający na ogrzaniu do wyższych temperatur (60 do 95°C) cieczy jonowej i desorpcji ditlenku węgla. Zregenerowaną ciecz jonową wykorzystywano w dalszych badaniach absorpcji ditlenku węgla.

Dzięki bezpośredniemu wprowadzeniu gazu, poprzez barbotkę, do mieszanej cieczy znacząco zredukowano opory wnikania masy w stosunku do oporów wnikania występujących w analizatorze grawimetrycznym, co spowodowało istotne skrócenie czasu potrzebnego do osiągnięcia równowagi ciecz-gaz.

2.2. Wyniki badań doświadczalnych

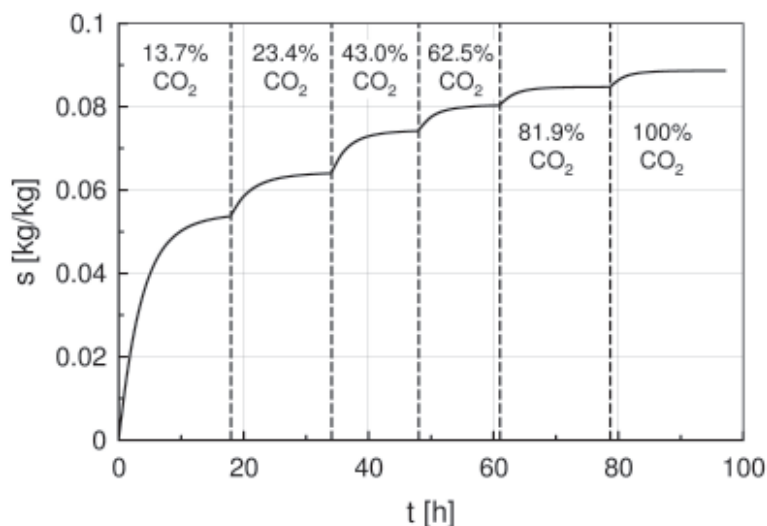
Wyniki badań doświadczalnych absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych przeprowadzonych w analizatorze grawimetrycznym przedstawiono na rys. 1, na którym pokazano zależność pojemności sorpcyjnej cieczy jonowych od stężenia CO₂ w gazie w temperaturze 40°C. Badania prowadzono zwiększając stopniowo stężenie CO₂ w gazie, a następnie czekając do ustalenia się stanu równowagi. Zdolność absorpcyjną badanej cieczy jonowej wyznaczano jako ilość zaabsorbowanego CO₂ w jednostce masy cieczy jonowej, s [kg/kg].

Ze wzrostem zawartości CO₂ w gazie wzrasta równowagowa pojemność absorpcyjna obu cieczy jonowych, przy czym równowagowa pojemność sorpcyjna dla [emim][Ac] jest około 10% większa niż dla [bmim][Ac], rys. 1. Czas osiągnięcia stanu równowagi jest długi, sięgający kilkadziesiąt godzin, rys. 2. Spowodowane jest to znacznymi oporami wnikania masy w fazie ciekłej i gazowej (kształt naczynka w aparacie grawimetrycznym IGA powodujący utrudniony kontakt fazy gazowej z fazą ciekłą, brak mieszania fazy ciekłej).



Rys. 1. Zależność równowagowej pojemności sorpcyjnej CO_2 cieczy jonowych od stężenia CO_2 w gazie dla temperatury 40°C

Fig. 1. Equilibrium CO_2 absorption capacity of ionic liquid vs. CO_2 molar concentration in gas phase for the temperature 40°C



Rys. 2. Przebieg czasowy absorpcji CO_2 w cieczy jonowej [emim][Ac] zarejestrowany w analizatorze grawimetrycznym IGA firmy Hiden dla temperatury 40°C

Fig. 2. CO_2 uptakes curves in ionic liquid [emim][Ac] obtained in gravimetric analyzer IGA by Hiden for the temperature 40°C

Wyniki badań przeprowadzonych w aparacie barbotażowym przedstawiono na rysunkach 3-5. Na rysunkach tych naniesiono dane doświadczalne oraz krzywe opisujące przebieg procesu absorpcji CO_2 w czasie. Szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla w

cieczach jonowych oszacowano przybliżając zmianę masy zaabsorbowanego ditlenku w czasie za pomocą zależności

$$\frac{ds}{dt} = k(s^* - s)$$

gdzie s^* , $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ jest równowagową pojemnością sorpcyjną CO_2 w badanej temperaturze, a k [s^{-1}] jest stałą szybkości procesu.

Wyestymowane metodą najmniejszych kwadratów wartości stałej k zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Stałe szybkości procesu absorpcji CO_2 w aparacie z barbotażem k , s^{-1}

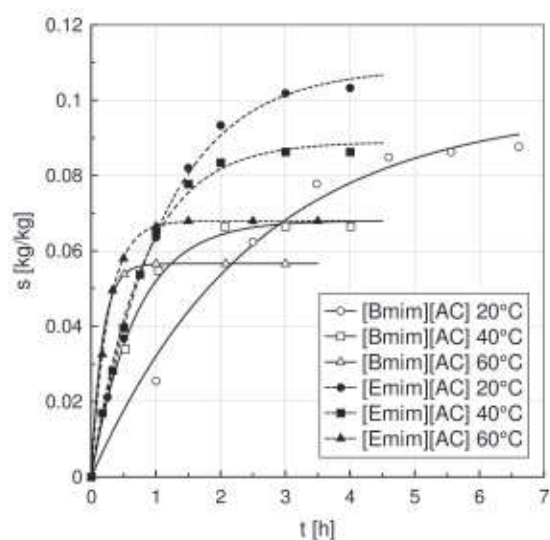
Table 1. Absorption of CO_2 rate constants k , s^{-1} in bubbling apparatus

| absorbent | temperatura, °C | | |
|---------------------------------------|-----------------|----------|----------|
| | 20, 1/s | 40, 1/s | 60, 1/s |
| [bmin][Ac] | 0,000115 | 0,000374 | 0,000833 |
| [bmim][Ac] + 5% H_2O | | 0,001167 | |
| [bmim][Ac] + 10% H_2O | | 0,001420 | |
| [emim][Ac] | 0,000256 | 0,000356 | 0,001082 |
| [emim][Ac] + 5% H_2O | | 0,001255 | |
| [emim][Ac] + 10% H_2O | | 0,001571 | |
| MEA 15% | | 0,006550 | |

Dla wszystkich przypadków odchylenie standardowe wartości s nie przekraczało 0,0023, a współczynnik korelacji r^2 był większy od 0,99. Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że szybkość procesu rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dodatek 5% wody wydatnie zwiększa szybkość procesu.

Absorpcja CO_2 w [emim][Ac] jest nieznacznie szybsza niż w [bmim][Ac]. Szybkość procesu absorpcji w 15% wodnym roztworze MEA jest kilkukrotnie wyższa niż w przypadku cieczy jonowych.

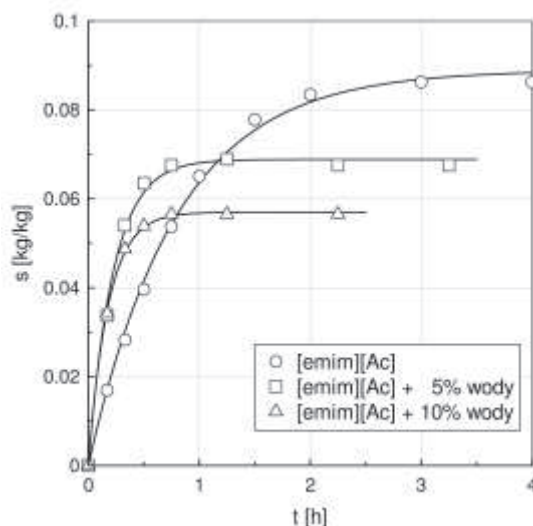
Jak można zauważyć, ze wzrostem temperatury absorpcji od 20 do 60°C rośnie szybkość procesu absorpcji, podczas gdy równowagowa pojemność absorpcyjna maleje, rys. 3. Zmierzone wartości równowagowej pojemności sorpcyjnej w cieczy jonowej [emim][Ac] są około 10% większe niż dla cieczy jonowej [bmim][Ac]. Zmierzone w temperaturze 40°C, dla przypadku nasycania czystym ditlenkiem węgla, wartości równowagowej pojemności absorpcyjnej badanych cieczy jonowych w analizatorze grawimetrycznym i aparacie barbotażowym są porównywalne.



Rys. 3. Pojemność sorpcyjna CO₂ w cieczech jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac] w temperaturach 20, 40 i 60°C

Fig. 3. CO₂ absorption capacity of ionic liquids [bmim][Ac] and [emim][Ac] for temperatures 20, 40 and 60°C

Badane ciecze jonowe bardzo dobrze mieszają się z wodą. Niewielki dodatek wody destylowanej (5%) zwiększa szybkość procesu absorpcji w cieczy jonowej, rys. 4, tab. 1.



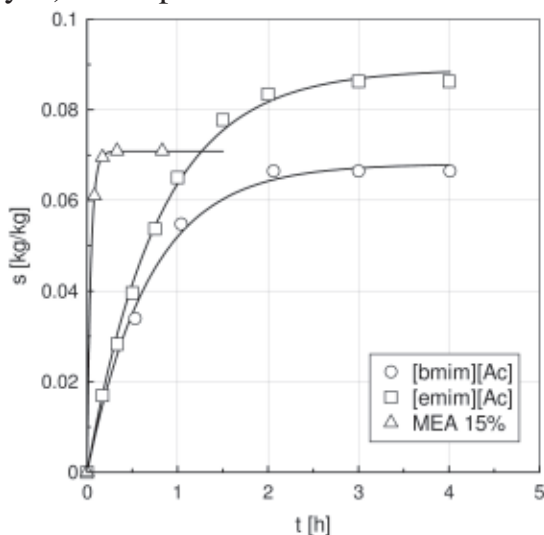
Rys 4. Wpływ dodatku wody na absorpcję CO₂ w cieczy jonowej [emim][Ac] w temperaturze 40°C

Fig. 4. Influence of water addition to ionic liquid [emim][Ac] on CO₂ absorption capacity in temperature 40°C

Zwiększenie zawartości wody do 10% nie zwiększa istotnie szybkości absorpcji CO₂ w przebadanych cieczech jonowych, natomiast zdecydowanie obniża równowa-

gową wartość pojemności absorpcyjnej, co jest niekorzystne biorąc pod uwagę potencjalne zastosowania cieczy jonowych.

Na rys. 5 przedstawiono porównanie równowagowej pojemności absorpcji ditlenku węgla w cieczach jonowych i 15% wodnym roztworze MEA (stosowanym w warunkach przemysłowych) w temperaturze 40°C.



Rys. 5. Porównanie absorpcji CO₂ w cieczach jonowych [bmim][Ac] i [emim][Ac] oraz w 15% wodnym roztworze MEA

Fig. 5. Comparison of CO₂ absorption in ionic liquids [bmim][Ac], [emim][Ac] and 15% water solution of MEA

Dla roztworu MEA zmierzone wartości równowagowej pojemności są większe od cieczy jonowej [bmim][Ac] i mniejsze od cieczy jonowej [emim][Ac]. Natomiast szybkość absorpcji w tych samych warunkach (przepływ CO₂, temperatura) jest zdecydowanie większa w roztworze MEA niż badanych cieczach jonowych, tab. 1.

3. WNIOSKI

Porównanie zmierzonych równowagowych wartości pojemności absorpcji ditlenku węgla w analizatorze grawimetrycznym IGA i aparacie barbotażowym pozwala stwierdzić, że wartości zmierzone w obu aparatach są podobne w przypadku absorpcji czystego ditlenku węgla w temperaturze 40°C.

Wraz ze wzrostem stężenia ditlenku węgla w gazie wzrasta równowagowa pojemność absorpcji badanych cieczy jonowych, rys. 1.

Ze wzrostem temperatury wyraźnie wzrasta szybkość procesu absorpcji. W temperaturach 20, 40, 60°C równowagowa pojemność absorpcyjna zostaje osiągnięta odpowiednio po 3-5 h, 2-3 h, i 0,5-1 h. Zmierzone pojemności absorpcyjne CO₂ w

cieczy jonowej [emim][Ac] są około 10% wyższe niż w cieczy jonowej [bmim][Ac] dla temperatur 20, 40, 60°C, rys. 3.

Dodatek niewielkiej ilości wody (5%) nieznacznie obniża pojemność absorpcyjną badanych cieczy jonowych, natomiast znacząco zwiększa szybkość procesu absorpcji ditlenku węgla. Zwiększenie zawartości wody w cieczy jonowej do 10% nieznacznie zwiększa szybkość procesu absorpcji i obniża równowagową pojemność absorpcji cieczy jonowej, rys. 4., tab. 1.

Porównanie wyników pomiarów przeprowadzonych w tych samych warunkach (przepływ CO₂, temperatura) pokazuje, że szybkość procesu absorpcji w roztworze MEA jest znacznie większa, stan równowagi osiągnany jest po około 15 minutach, podczas gdy dla badanych cieczy jonowych po około 2 godzinach. Równowagowa pojemność absorpcji 15% wodnego roztworu MEA jest nieznacznie większa niż dla cieczy jonowej [bmim][Ac] i mniejsza niż dla cieczy jonowej [emim][Ac], co stwarza możliwości użycia cieczy jonowych zamiast roztworów amin, rys. 5.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review. *Int.J.Global Warming*, Vol. 7 No. 2, 184-225.
- [2] Moniuk W., Pohorecki R., Chachniewski P., 2012. Carbon dioxide absorption into aqueous blends of N-Methyldiethanolamine and -2-Ethylaminoethanol. *Chem.Process. Eng.*, 33(4), 546-561.
- [3] Inamuddin A.M., 2012. Green Solvents II, Properties and applications of the ionic liquids. Springer Dordrecht Heilderberg, New York, London.
- [4] Galan Sanchez L.M., Meindersma G.W., Haan A.B., 2007. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. *Trans IChemE*, 85(A1), 31-39.
- [5] Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T., 2008. Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room temperature ionic liquids. *J.Phys. Chem B*, 112, 16654-16632.
- [6] Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A., 2008. A phase behavior of carbon dioxide + [bmim][Ac] mixtures, *J.Chem.Thermodyn.*, 40, 25-31.
- [7] Shiflett M.B., Yokozeki A., 2009. A phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids:[emim][acetate], [emim][trifluoroacetate], and [emim][acetate]+[emim][trifluoroacetate] mixtures. *J.Chem.Eng.Data*, 54, 108-114.
- [8] Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H., 2005. Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids. *J.Am.Chem.Soc.*, 127, 2398 - 2399.
- [9] Bernard M. et al., 2012. CO₂ in 1-butyl-3-methylimidazolium.2.NMR investigation of chemical reactions. *J.Phys.Chem.A.*,116(20), 4890-4901.

- [10] Bogolitsyn K.G., Screbets T.E., Malkhova T.A., 2009. Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Russian Journal of General Chemistry*, 79(1), 125-128.
- [11] Shiflett M.B., Drew D.W., Cantini R.A., Yokozeki A., 2010. Carbon dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate. *Energy Fuels*, 24 (10), 5781-5789.

ZENON ZIOBROWSKI, ADAM ROTKEGEL, MAREK TAŃCZYK, ROMAN KRUPICZKA

CARBON DIOXIDE ABSORPTION IN IONIC LIQUIDS [EMIM][AC] AND [BMIM][AC]

The experimental results of equilibrium capacity of carbon dioxide absorption in ionic liquids are presented. Ionic liquids [bmim][Ac] and [emim][Ac] were investigated in gravimetric analyser IGA and in bubbling apparatus.

Measured equilibrium carbon dioxide absorption capacities in both apparatus are similar (absorption of pure carbon dioxide in the temperature 40°C) and comparable with those obtained for 15% aqueous MEA solutions used in industry (Fig. 5). The equilibrium carbon dioxide absorption capacity in IGA analyser increases with carbon dioxide concentration in gas mixture for both ionic liquids (Fig. 1).

The measured absorption rate increases and equilibrium capacity decreases with temperature in the temperature range 20-60°C (Fig. 3).

The influence of water content in [emim][Ac] on CO₂ absorption rate is significant. It was found that small water content in [emim][Ac] increases absorption rate. Higher amount of water (10%) decreases CO₂ equilibrium absorption capacity (Fig. 4, Tab. 1).

High absorption capacities, thermal stability and negligible volatility of investigated ionic liquids may be an alternative for MEA solutions despite of much lower carbon dioxide absorption rate in ionic liquids. The research for new ILs with lower viscosity and price is needed to take advantages of ionic liquids for the process of CO₂ absorption.

Received: 13.11.2017

Accepted: 4.12.2017