

# ECHILIBRUL PROCESELOR DE ADSORBȚIE A DIOXIDULUI DE SULF PE ZEOLIȚI

DRĂGAN GIGI <sup>1</sup>

## 1. Introducere

Diminuarea eficiență a conținutului de SO<sub>2</sub> din gazele rezultate la arderea combustibililor ce conțin sulf este una din cele mai importante provocări ale protecției mediului. Eliminarea SO<sub>2</sub> prin adsorbție pe un adsorbant este o potențială alternativă la tehnologiile convenționale bazate pe îndepărtarea umedă sau uscată. Acestea din urmă sunt tehnologii cu cost operațional ridicat și eficiență scăzută în eliminarea SO<sub>2</sub> și care nu rezolvă problema valorificării acestuia [1].

În procesul de adsorbție a SO<sub>2</sub> s-a testat o mare varietate de adsorbanti [2-10] din care zeoliții naturali sau sintetici par să aibă cea mai mare activitate. Astfel, exceptând capacitatea de adsorbție a SO<sub>2</sub> relativ mică la temperaturi înalte, utilizarea zeoliților pentru adsorbția SO<sub>2</sub> din gazele reziduale de ardere este o idee din ce în ce mai tentantă. Cele mai utilizate modele teoretice pentru studiul echilibrelor proceselor de adsorbție sunt modelele Langmuir și Freundlich.

Modelul Langmuir are la bază ipoteza că pe suprafața adsorbantului există centri activi cu valențe reziduale [11]. Astfel între suprafața adsorbantului și moleculele adsorbite se formează legături covalente, iar moleculele adsorbite nu reacționează între ele.

Modelul este descris de următoarea ecuație matematică:

$$q = \frac{K \cdot P \cdot q_{\max}}{1 + K \cdot P} \quad (1)$$

Ecuația Langmuir poate fi reprezentată în formă liniară astfel:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K \cdot P \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}}$$

și făcând schimbarea de variabile  $\frac{1}{q} = y$  și  $\frac{1}{P} = x$  se obține:

$$y_c = A \cdot x + B$$

unde  $q$ ,  $q_{\max}$  – capacitatea de adsorbție a SO<sub>2</sub> la echilibru, respective capacitatea maximă de adsorbție a SO<sub>2</sub> (mg/g);

$P$  – presiunea SO<sub>2</sub> la echilibru (mmHg)

$K$  – constanta de echilibru

Modelul empiric al lui Freundlich [12] pornește de la ipoteza stabilirii unui echilibru chimic în procesului de transfer al adsorbatului din faza adsorbită în fază neadsorbită, descris prin ecuația:

$$q = K \cdot P^m \quad (2)$$

Ecuația (2) poate fi liniarizată prin logaritmare când se obține:

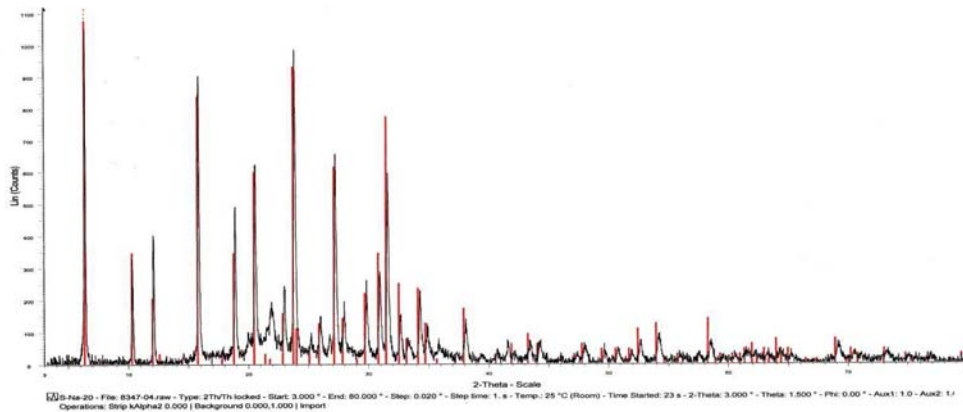
$$\ln q = \ln K + m \ln P$$

---

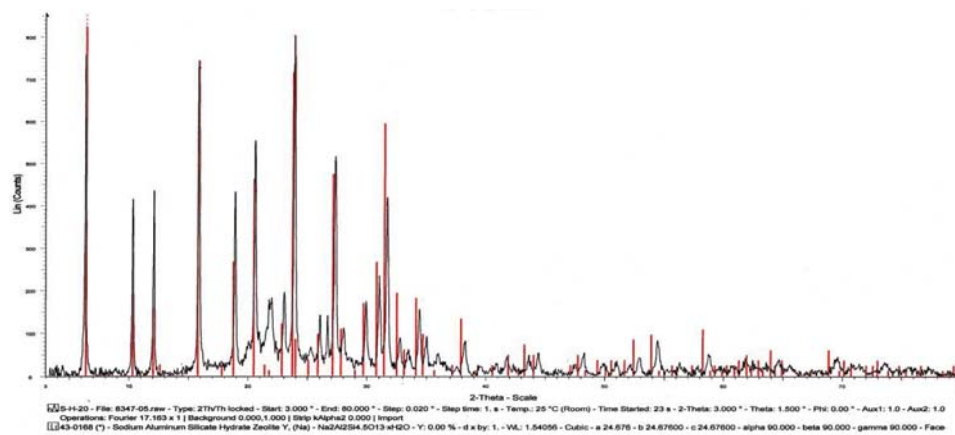
<sup>1</sup>Prof. dr. Colegiul Național "Al. D. Ghica", Alexandria, România, e-mail: gigidragan56@yahoo.com

## 2. Date experimentale

Pentru caracterizarea zeoliților au fost realizate difractogramele la Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, Franța, pe un difractometru Siemens D5, utilizând radiația  $\text{CuK}\alpha$ , difractograme prezentate în figura 1, pentru zeolitul NaY și în figura 2, pentru zeolitul HY și interpretate prin comparare cu modelele de difracție cu raze X simulate, ce se găsesc în literatura de specialitate [11-13].

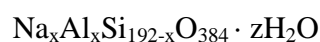


**Figura 1.** Compararea spectrului de difracție cu raze X al zeolitelui NaY( | ) cu modelul teoretic( | )



**Figura 2.** Compararea spectrului de difracție cu raze X al zeolitelui HY( | ) cu modelul teoretic( | )

Zeoliții folosiți au o structură cristalină bine definită, în concordanță cu modelele din literatură, iar compoziția poate fi exprimată prin formula:

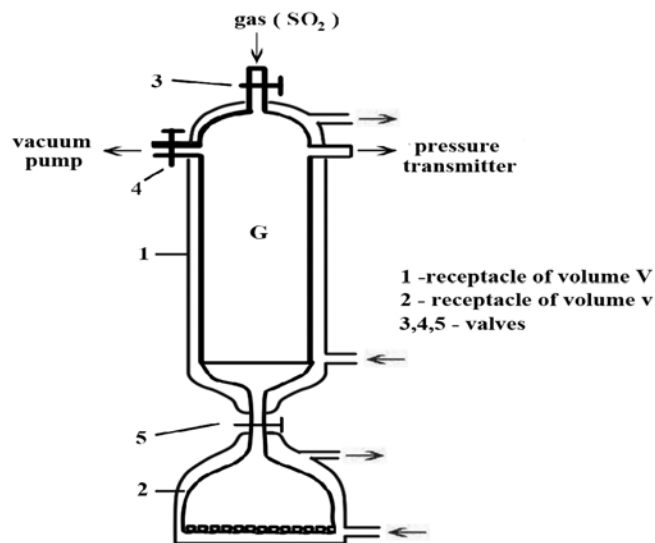


Din analiza spectrelor de difracție cu raze X ale celor doi zeoliți s-au determinat valorile parametrilor rețelei, a, dar și ale indicelui x și ale rapoartelor Si/Al și  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , valori cuprinse în tabelul 1.

**Tabelul 1.** Compoziția zeoliților

<i>Zeolitul</i>	<i>NaY</i>	<i>HY</i>
<i>Marimea</i>		
a(Å)	24.676	24.676
x	59.08	56.47
Si/Al	2.25	2.40
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.50	4.80

Pentru caracterizarea sistemelor de adsorbție din punct de vedere termodinamic au fost determinate experimental izotermele de adsorbție folosind instalația din figura 3.



**Figura 3.** Instalația experimentală pentru determinarea izotermelor de adsorbție

Datele obținute experimental pentru cei doi adsorbantți au fost interpretate urmărind variația capacității de adsorbție a acestora în funcție de natura adsorbantului, temperatura de adsorbție, concentrația gazului adsorbit, dar au fost utilizate și pentru a verifica în ce măsură acestea corespund modelelor teoretice elaborate în literatura de specialitate și anume modelele Langmuir și Freundlich [14-15]. Validarea modelelor s-a realizat în EXCEL prin intermediul relației  $R^2 = [\text{correl}(y_1 \dots y_n, y_{c1} \dots y_{cn})]^2$  și pentru verificare și în MATHCAD prin intermediul relației  $R^2 = [\text{corr}(y, y_c)]^2$ .

### 3. Rezultate

Datele experimentale obținute la echilibru au permis determinarea capacității de adsorbție a SO<sub>2</sub> pe zeoliții NaY și HY, dar și calcularea izotermelor Langmuir și Freundlich la trei temperaturi: 25°C, 50°C și 100°C. Folosind izotermele de adsorbție care ne arată variația cantității de dioxid de sulf adsorbit în funcție de presiunea la echilibru (ecuațiile Langmuir și Freundlich) se pot calcula constantele de echilibru (K), energia de adsorbție, dar și valorile capacității maxime de adsorbție a SO<sub>2</sub> ( $q_{\text{max}}$ ), mărimi necesare comparării proprietăților adsorbitive ale celor

doi zeoliți în raport cu gazul studiat. Astfel s-au obținut pentru cei doi zeoliți și pentru cele două modele parametrii termodinamici prezentați în tabelele 2 și 3.

**Tabelul 2.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția SO<sub>2</sub> pe zeolit NaY

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
	K	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K	m	R <sup>2</sup>
25	0.069	118.527	0.9814	12.048	0.581	0.9902
50	0.043	87.435	0.9789	5.344	0.668	0.9932
100	0.092	31.090	0.9551	4.137	0.521	0.9860

**Tabelul 3.** Parametrii termodinamici pentru adsorbția SO<sub>2</sub> pe zeolit HY

Temperatura (°C)	Langmuir			Freundlich		
	K	q <sub>max</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K	m	R <sup>2</sup>
25	0.086	63.661	0.9516	7.629	0.563	0.9889
50	0.0434	53.788	0.9782	3.299	0.676	0.9891
100	0.0581	18.593	0.9484	1.653	0.587	0.9712

Se poate vedea că, folosind valorile obținute pentru zeoliții studiați, modelul Freundlich aproximează mai bine izotermele de adsorbție a SO<sub>2</sub> ( $R^2 = 0.97\div 0.99$ ) în comparație cu modelul Langmuir ( $R^2 = 0.94\div 0.98$ ). Valorile pătrate ale coeficienților de corelație, R<sup>2</sup>, sunt mai mici pentru zeolitul HY, iar capacitatea de adsorbție scăzută a acestuia se poate explica prin compoziția zeolitului HY care conține mai puțin sodiu dar mai mult aluminiu și siliciu decât zeolitul NaY.

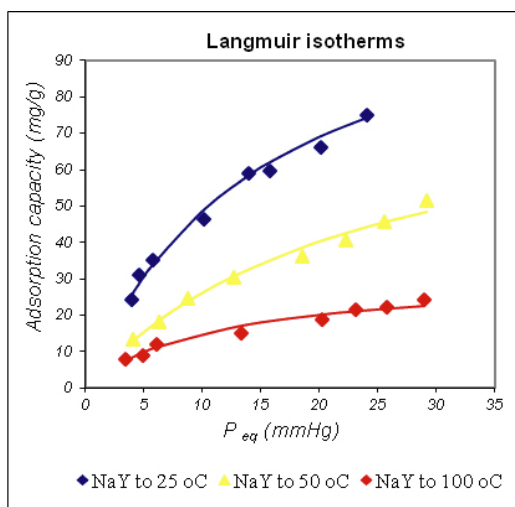
Pentru izotermele Freundlich panta curbei, A = m, care oferă informații cu privire la intensitatea adsorbției și ordonata B = lnK care sugerează capacitatea de adsorbție au valori ce sunt cuprinse în tabelul 4.

**Tabelul 4.** Parametrii interpolării liniare A și B pentru modelul Freundlich

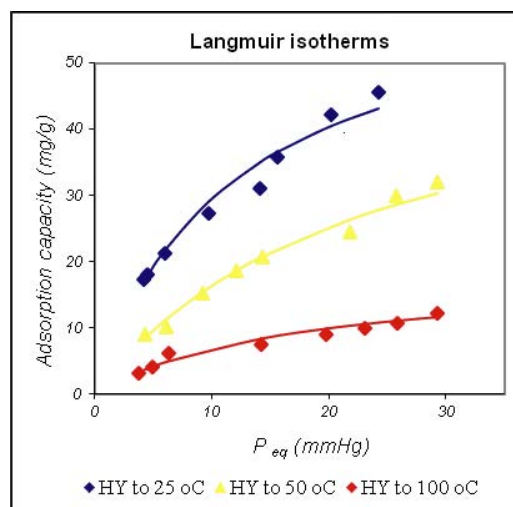
Temperatura (°C)	NaY		HY	
	A	B	A	B
25	0.581	2.488	0.563	2.032
50	0.668	1.676	0.676	1.194
100	0.521	1.420	0.587	0.503

Adsorbția dioxidului de sulf pe zeoliții NaY și HY la echilibru la diferite temperaturi a condus la valorile experimentale P<sub>e</sub> și q<sub>e</sub> reprezentate în figurile 4-7 împreună cu izotermele Langmuir și Freundlich obținute cu ajutorul parametrilor calculați prin regresie liniară.

În figurile 4-7 punctele reprezintă datele experimentale, iar liniile reprezintă izotermele modelului utilizat.



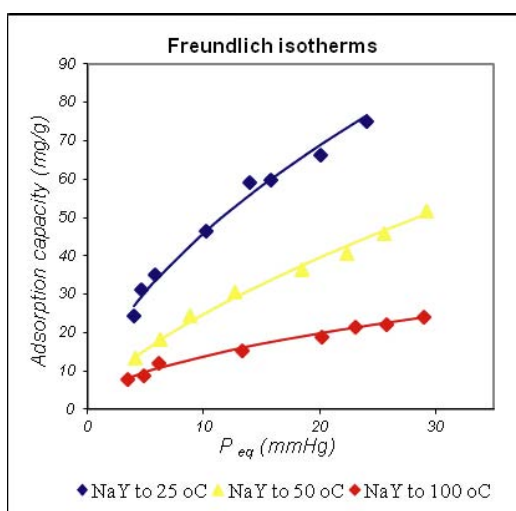
**Figura 4.** Izotermele Langmuir de adsorbție a  $SO_2$  pe zeolit NaY



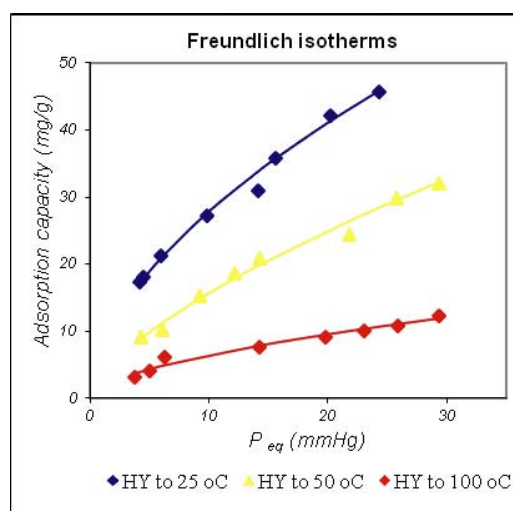
**Figura 5.** Izotermele Langmuir de adsorbție a  $SO_2$  pe zeolit HY

Comparând izotermele reprezentate centralizat, se observă că echilibrul adsorbției dioxidului de sulf pe zeoliții NaY și HY poate fi descris matematic de modelele termodinamice Langmuir și Freundlich.

De asemenea se observă că la creșterea presiunii capacitatea de adsorbție a  $SO_2$  pe zeoliții NaY și HY crește, iar temperatura influențează semnificativ adsorbția dioxidului de sulf, capacitatea cea mai mare de adsorbție înregistrându-se, cum era de așteptat, la temperatură scăzută (25°C). Scăderea capacității de adsorbție la creșterea temperaturii se explică prin deplasarea echilibrului adsorbție-desorbție în sensul favorizării desorbției.



**Figura 6.** Izotermele Freundlich de adsorbție a  $SO_2$  pe zeolit NaY



**Figura 7.** Izotermele Freundlich de adsorbție a  $SO_2$  pe zeolit HY

Zeolitul HY are totdeauna capacitatea de adsorbție mai mică decât a formei sodate, NaY, ceea ce sugerează implicarea sodiului în mecanismul procesului de adsorbție a SO<sub>2</sub>.

#### 4. Concluzii

- zeoliții Y folosiți au cristalinitatea foarte bună, copiind practic modelele teoretice;
- în raport cu dioxidul de sulf, zeoliții NaY și HY se dovedesc a fi buni adsorbanți;
- izotermele experimentale de adsorbție a dioxidului de sulf sunt de tip Freundlich;
- zeolitul NaY are proprietăți adsorbitive mai mari decât ale zeolitului HY;
- zeoliții de tip Y pot fi utilizați la îndepărtarea dioxidului de sulf din gazele de ardere ce poluiază atmosfera.

#### Bibliografie

1. G. Parkins, Chem.Eng., 83(7), 1983, pp. 17
2. Y.W. Lee, H.J. Kim, J.W. Park, Carbon, 41, 2003, pp. 1881
3. T.V. Kutalaeva, S.A. Anurov, L.A. Lubanov, Zh.Fiz.Khim., 66(12), 1992, pp. 3380
4. J. L. Zhu, Y. H. Wang, J. C. Zhang, Energy Convers. Manage., 46, 2005, pp. 2173
5. D. Del Vecchio, S. Barghi, S. Primak, J. E. Puskas, Chem. Eng. Sci., 59(12), 2004, pp. 2389
6. B. Ozturk, Y. Yildirim, Process Safety and Environmental Protection, 86(1), 2008, pp.31
7. J. Tantet, M. Eic, R. Desai, Stud.Surf.Sci.Catal, 84, 1994, pp.1269
8. L. Almazora, Bol.Soc.Quim.Peru, 57(3), 1991, pp. 165
9. G.Q. Lu, D.D. Duong, Fuel, 71(7), 1992, pp. 809
10. C. Centi, A. Riva, N. Passarini, G. Brambilla, B.K. Hodnett, B. Delmon, M. Ruwet, Chem.Eng. Sci., 45, nr. 8, 1990, p. 2679.
11. R. van Balmoos, Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Butterwarths, 1984
12. W.M. Meier, D.H. Olsen, Atlas of Zeolites Structure Types, Butterwarths, 1987
13. M. Auernhammer, C. Hoffmann, E. Tillmanns, J. Phys. Chem., 87, 1983, pp.1160
14. I.G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal, Introducere în chimia fizică, vol.II.2, Ed Academiei, RSR, București, 1981, p. 757
15. W. Zhu, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Adsorption, 6, 2000, p.159