

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### ADSORPCJA LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH (LZO) NA ZEOLITACH TYPU Y

Autor: mgr inż. Magdalena Warzybok

Promotor: dr hab. inż. Jolanta Warchoł, prof. PWR

Streszczenie:

Badania dotyczyły syntezy zeolitu typu Y drogą rekrytalizacji naturalnych materiałów ilastych, ich zastosowania do adsorpcji wybranych związków karbonylowych oraz modelowania równowagi i dynamiki adsorpcji. Do badań wybrano trzy materiały ilaste, kaolinit, bentonit i haloizyt oraz dwa związki karbonylowe, aceton i keton metyloowo-etylowy. Proces syntezy składała się z trzech etapów, aktywacji materiału ilastego oraz starzenia i krystalizacji mieszaniny reakcyjnej. Badano wpływ typu materiału ilastego oraz temperatury i czasu kolejnych etapów syntezy na wydajność procesu. Krzywe przebiecia wyznaczono w specjalnie do tego przegotowanej instalacji. Następnie metodą całkowania numerycznego obliczono wartości stężenia równowagowego w fazie stałej  $q_e$ . Wykazano, iż otrzymany zeolit typu Y charakteryzuje się co najmniej porównywalną pojemnością adsorpcyjną względem związków karbonylowych w porównaniu z komercyjnie stosowanymi adsorbentami (zeolit X13, węgle aktywne).

Na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji acetonu i MEK na zeolicie Y wykonano obliczenia dynamiki procesu. Do oceny jakości dopasowania modeli, wybrano dokładność przybliżenia eksperymentalnej i modelowej wartości maksymalnej pojemności adsorpcyjnej ( $q_m$ ). Przyjęcie jej za kryterium selekcji pozwoliło na wskazanie modeli Langmuira i Langmuira-Freundlicha jako najbardziej adekwatnych do matematycznego opisu równowagi adsorpcji. Wyznaczone podczas modelowania dynamiki parametry  $K$ ,  $q_m$  i  $n$  wykorzystano do symulacji rozkładu stężeń w kolumnie adsorpcyjnej wypełnionej ZE124. W wyniku zastosowania modelu RD uzupełnionego równaniem Langmuira-Freundlicha oraz estymacji parametru heterogeniczności  $n$ , uzyskano dokładne pokrycie punktów eksperymentalnych w układach jednoskładnikowych. Wyestymowane wartości  $n$  sugerują, dla acetonu ( $n \sim 1$ ) adsorpcję na homogenicznej powierzchni, natomiast dla MEKu na powierzchni heterogenicznej ( $n \gg 1$ ). Dla układu dwuskładnikowego (aceton, MEK) wykonano obliczenia za pomocą dwóch modeli, RD lub KD, uzupełnionych rozszerzonym równaniem Langmuira. Obliczenia wykazały konieczność poszukiwania wartości wszystkich parametrów ( $k$ ,  $K$  i  $q_m$ ). Uzyskanie dobrego przybliżenia rozkładu stężeń w układzie dwuskładnikowym za pomocą modelu Langmuira, wskazuje na monowarstwową adsorpcję acetonu i MEKu na homogenicznej powierzchni ZE124. Natomiast fakt, że uzyskano porównywalną jakość dopasowania dla krzywych wyznaczonych z modelu RD i KD wskazuje, na dużą szybkość procesu. Prostota modelu RD oraz rozmiary mikroporów, zapewniające swobodny transport cząsteczek acetonu i MEKu sprawiają, że zeolit ZE124 ma odpowiednie właściwości aby można go było wykorzystać jako wypełnienie rotorów zeolitycznych.

## DOCTORAL DISSERTATION ABSTRACT

### ADSORPTION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC) ON Y-TYPE ZEOLITES

Author: mgr inż. Magdalena Warzybok

Supervisor: dr hab. inż. Jolanta Warchoń, prof. PWr

Abstract:

The studies concerned the synthesis of Y-type zeolite by recrystallization of natural clay materials, their application to adsorption of selected carbonyl compounds and modelling the balance and adsorption dynamics. Three clay materials, kaolinite, bentonite and halloysite, as well as two carbonyl compounds, acetone and methyl ethyl ketone were selected for the study. The synthesis process consisted of three stages, activation of the clay material, as well as ageing and crystallization of the reaction mixture. The influence of clay material type, temperature and time of subsequent stages of synthesis on the process efficiency was investigated. Puncture curves were determined in a specially prepared installation. Next, the values of equilibrium concentration in the constant phase  $q_e$  were calculated using the numerical integration method. It was shown that the Y-type zeolite obtained had at least comparable adsorption capacity to carbonyl compounds in comparison with commercially used adsorbents (zeolite X13, active carbon).

The dynamics of process was calculated on the basis of determined isotherm of acetone and MEK adsorption on zeolite Y. The approximation accuracy of experimental and model value of the maximum adsorption capacity ( $q_m$ ) was chosen to evaluate the quality of model matching. Its adoption as a selection criterion enabled to indicate Langmuir and Langmuir-Freundlich models as the most adequate to the mathematical description of adsorption equilibrium. The parameters  $K$ ,  $q_m$  and  $n$ , determined during modelling of dynamics, were used to simulate the distribution of concentrations in the adsorption column filled with ZE124. As a result of application of R-D model supplemented with Langmuir-Freundlich equation and estimation of heterogeneity parameter  $n$ , exact coverage of experimental points in single-component systems was obtained. Estimated  $n$  values suggest adsorption on homogeneous surface for acetone ( $n \sim 1$ ), while for MEK on heterogeneous surface ( $n \gg 1$ ). For the two-component system (acetone, MEK) calculations were performed using two models, RD or KD, supplemented with the extended Langmuir equation. The calculations showed a need to search for values of all parameters ( $k$ ,  $K$  and  $q_m$ ). Obtaining a good approximation of concentration distribution in two-component system using Langmuir model indicates the monolayer adsorption of acetone and MEK on the homogeneous surface of ZE124. However, the fact that a comparable quality of matching has been obtained for the curves determined from RD and KD models indicates the high process speed. The simplicity of RD model and the size of micropores that ensure free transport of acetone and MEK molecules make ZE124 zeolite suitable for use as a filling of zeolite rotors.