

Konrad WITKIEWICZ

e-mail: kwit@zut.edu.pl

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

Modelowanie matematyczne mikrofalowej regeneracji wybranych adsorbentów węglowych i zeolitowych

Wstęp

Proces termicznej regeneracji adsorbentów w kolumnach z nieruchomym złożem za pomocą przegrzanej pary wodnej lub strumieniem gorącego gazu przemywającego charakteryzuje się dużą czaso- oraz energochłonnością. Metody ogrzewania objętościowego, między innymi za pomocą mikrofal, stanowią obiecującą alternatywę dla klasycznych rozwiązań.

W procesach adsorpcji zmiennotemperaturowej wspomaganym ogrzewaniem mikrofalowym MTSA (*Microwave Temperature Swing Adsorption*) w etapie desorpcji energia fal elektromagnetycznych ulega bezpośredniej dyssypacji w postaci ciepła w całej objętości adsorbentu. Ogrzewanie mikrofalowe nie wymaga istnienia gradientu temperatury w adsorbencie, a gaz przemywający służy w tym przypadku głównie do wymywania zdesorbowanych składników z kolumny. Regeneracja adsorbentów wspomaganą mikrofalami przebiega z dużą intensywnością, a strumienie na wylocie z kolumny charakteryzują się wysokim stężeniem zdesorbowanych składników.

Model matematyczny

Rozpatrywany jest etap mikrofalowej desorpcji procesu MTSA, który następuje po nasyceniu nieruchomego złoża adsorbentu zaadsorbowanym składnikiem w etapie adsorpcji. Złoże znajduje się w cylindrycznej kolumnie o wysokości 0,33 m i średnicy 0,05 m, do której doprowadzany jest strumień gazu przemywającego (azotu) w ilości 120 dm³/h o temperaturze 298 K. Analizowany proces jest nierównowagowy, niezotermiczny oraz nieadiabatycki.

Przyjmuje się następujące założenia:

- faza gazowa jest mieszaniną inerty oraz adsorbentu i spełnia prawo gazu doskonałego;
- występuje równowaga cieplna między fazą gazową i stałą, a lokalne temperatury obu faz są sobie równe;
- pomija się akumulację ciepła w fazie gazowej oraz opór cieplny w ścianie kolumny;
- nie uwzględnia się rozkładu natężenia pola elektrycznego w złożu (głębokość wnikania mikrofal jest większa od grubości warstwy adsorbentu);
- spadek ciśnienia w kolumnie nie jest uwzględniany;
- promieniowe gradienty temperatur, stężenia i prędkości strumienia w złożu są pomijalne;
- fizyczne właściwości adsorbentu i adsorbentu są stałe.

Model matematyczny składa się z następującego układu równań:

Bilans masy:

$$-D_L \rho_M \varepsilon \frac{\partial^2 Y_A}{\partial z^2} + G_i \frac{\partial Y_A}{\partial z} + \rho_M \varepsilon \frac{\partial Y_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

Bilans ciepła:

$$-\lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + G_i (c_i + Y_A \bar{c}_A) \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_b (c_s + q_A \bar{c}_A) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_b \Delta H \frac{\partial q_A}{\partial t} + \dots \quad (2)$$

$$\dots + Q_v(q_A, T, z) + 4k_w(T - T_\infty)/D = 0$$

Wydajność źródła ciepła wynikająca z dyssypacji energii mikrofal zdefiniowana jest jako [Witkiewicz i Nastaj, 2014]:

$$Q_v(q_A, T, z) = 2\pi f \varepsilon_0 [\varepsilon_A(q_A) \varepsilon_A''(T) + \varepsilon_s \varepsilon_s''] E^2 \quad (3)$$

Kinetyka ruchu masy w fazie stałej opisana jest modelem liniowej siły napędowej LDF (*Linear Driving Force*) [Glueckauf, 1955]:

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = K(q_A^* - q_A) \quad (4)$$

Współczynnik przenikania masy K zdefiniowany jest zależnością uwzględniającą opory ruchu masy zaadsorbowanego składnika w filmie otaczającym ziarno oraz wewnątrz ziarna adsorbentu [Ko i in., 2002]:

$$\frac{1}{K} = \frac{\rho_p d_p}{6k_f \rho_g} \frac{q_A^*}{Y_A} + \frac{d_p^2}{60D_{ef}} \quad (5)$$

Dla liczby *Reynoldsa* w zakresie $3 < Re < 230$, współczynnik oporu ruchu masy w filmie można obliczyć z zależności [Edwards i Richardson, 1968]:

$$k_f = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \frac{D_{Af}}{d_p} \quad (6)$$

Szczegółowy opis modelu matematycznego znaleźć można w pracy [Witkiewicz i Nastaj, 2014].

Warunki początkowe i brzegowe

Model matematyczny rozwiązywany jest dla zadanych początkowych wartości stężenia składnika w fazie stałej i temperatury złoża:

$$Y_A(z, 0) = Y_A^*(q_A, 0), \quad T(z, 0) = T_{ini} = 293K \quad (7)$$

Warunki brzegowe określające stężenie składnika w fazie gazowej na wlocie ($z = L$) i wylocie kolumny ($z = 0$) zdefiniowano następująco:

$$Y_A(L, t) = 0, \quad \delta Y_A / \delta z|_{z=0} = 0 \quad (8)$$

natomiast dla temperatury złoża:

$$-\lambda_z \delta T / \delta z|_{z=0} = \alpha (T_{x=L} - T_{N_2}), \quad \delta T / \delta z|_{z=0} = 0 \quad (9)$$

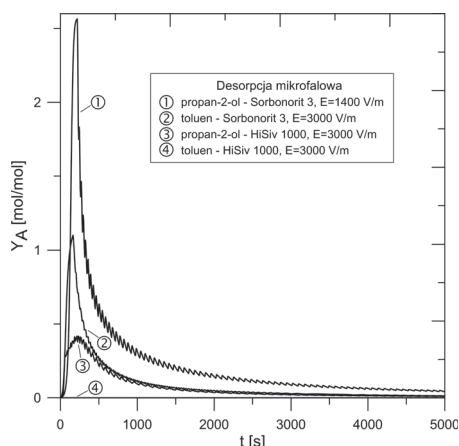
gdzie temperatura azotu na wlocie do kolumny wynosi $T_{N_2} = 298$ K, a założona wartość współczynnika wnikania ciepła $\alpha = 20$ W/m²K.

Wyniki obliczeń

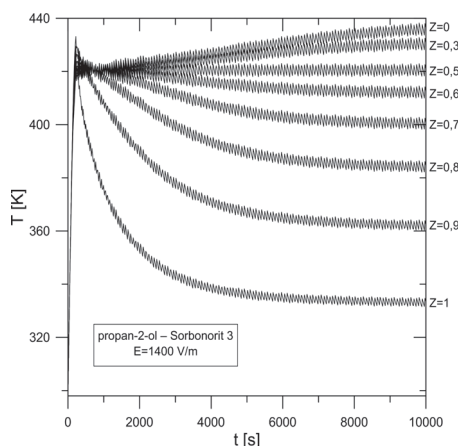
Układ równań modelu matematycznego mikrofalowej desorpcji (1), (2) oraz (4) rozwiązywano metodą linii [Schuesser, 1991] otrzymując temperaturowe i stężeniowe krzywe wyjścia dla danej wartości natężenia pola elektrycznego E oraz strumienia gazu przemywającego G_i . Analizowano mikrofalową desorpcję toluenu lub propan-2-olu z dwóch komercyjnych adsorbentów: węgla aktywnego *Sorbonorit 3* (Norit, Holandia) oraz zeolitu *HiSiv 1000* (UOP, USA). Podstawowe właściwości fizyczne układu adsorpcyjnego przedstawiono w tab. 1. [Witkiewicz i Nastaj, 2014].

Tab. 1. Właściwości fizyczne układu adsorpcyjnego

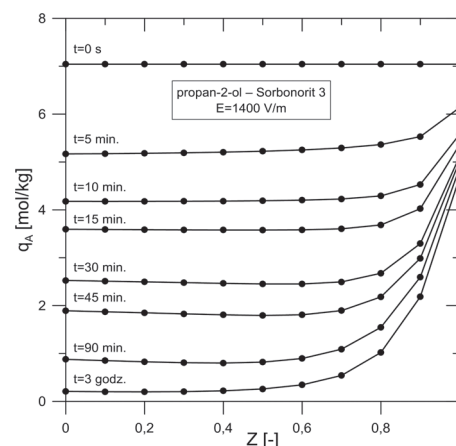
Właściwość	Sorbonorit 3	HiSiv 1000
Powierzchnia właściwa S_p (BET), [m ² /g]	1400	370
Gęstość nasypowa złoża ρ_b , [kg/m ³]	410	550
Gęstość ziarna ρ_p , [kg/m ³]	880	993
Porowatość złoża ε , [m ³ /m ³]	0,540	0,446
Porowatość ziarna ε_p , [m ³ /m ³]	0,610	0,275
Stała dielektryczna ε_s' , [-]	4,8	1,6
Współcz. strat dielektrycznych ε_s'' , [-]	10	0,05
Właściwość	Toluen	Propan-2-ol
Współcz. strat dielektrycznych ε_A'' , [-]	0,051 (40°C)	$\varepsilon_A''(t) = 22,507 + 6,296 \cdot 10^{-4} t^2 - 2,695 t^{0,5}$



Rys. 1. Krzywe wyjścia stężenia składnika w etapie mikrofalowej desorpcji



Rys. 2. Krzywe wyjścia temperatury propan-2-olu w regeneracji Sorbonoritu 3



Rys. 3. Profile stężenia propan-2-olu w fazie stałej w regeneracji Sorbonoritu 3

Zmierzoną doświadczalnie równowagę adsorpcyjną toluenu oraz propan-2-olu na wybranych adsorbentach [Rudnicka, 2007; Wilczyńska, 2009] opisano wielotemperaturowym równaniem izotermi Totha:

$$q_A^* = \frac{mp_A}{\{b_0 \exp[-n\Delta H/(RT)] + p_A^n\}^{1/n}} \quad (10)$$

której parametry b_0 , m , n oraz ΔH wyznaczone metodą regresji danych doświadczalnych przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Zestawienie stałych wielotemperaturowego modelu Totha

Stała	Toluen		Propan-2-ol	
	Sorbonorit 3	HiSiv 1000	Sorbonorit 3	HiSiv 1000
m , [mol/kg]	6,9528	1,1963	7,4568	1,1963
b_0 , [Pa ⁿ]	77,9708	200570971,935	12381982,920	200570971,935
n , [-]	0,2247	0,8067	0,5979	0,8067
ΔH , [J/mol]	60759,85	53955,99	60025,81	53955,99
ϵ , [%]	2,19	20,06	10,35	9,21

Na rys. 1 i 2 przedstawiono obliczone przykładowe stężeniowe oraz temperaturowe krzywe wyjścia. Dla układu toluen–HiSiv 1000 desorpcja mikrofalowa prowadzona nawet przy dużych natężeniach pola elektrycznego $E = 3000$ V/m jest nieefektywna.

Rys. 3 obrazuje profile stężenia propan-2-olu w fazie stałej podczas regeneracji Sorbonoritu 3. Aby zmniejszyć zapotrzebowanie na energię elektryczną zasilającą generator mikrofalowy oraz zapobiec nadmiernej nagrzaniu się złoza, jego temperaturę regulowano wyłączając źródło ciepła po przekroczeniu zadanej temperatury, a następnie wyłączając po wystudzeniu do poziomu pięciu stopni poniżej temperatury regulacji. Dla układu propan-2-ol – Sorbonorit 3 temperatura regulacji mierzona w połowie wysokości złoza wynosiła 423 K.

Oznaczenia

- c_a, \bar{c}_a, c_b, c_s – ciepło właściwe (adsorptywu, adsorbentu, inerty, adsorbentu) [J/(mol K)],
- d_p – średnica ziarna adsorbentu [m],
- D – średnica kolumny [m],
- D_{Ai} – współczynnik dyfuzji molekularnej [m²/s],
- D_{ef} – efektywny współczynnik dyfuzji [m²/s],
- D_L – współczynnik dyspersji osiowej [m²/s],
- E – natężenie pola elektrycznego [V/m],
- f – częstotliwość [Hz],
- G_i – gęstość strumienia masy inerty [mol/(m²s)],
- K – współczynnik przenikania masy [1/s],
- k_f – współczynnik transportu masy w filmie płynu [m/s],
- k_w – współczynnik przenikania ciepła [W/(m²K)],
- q_A – stężenie adsorbentu [mol/kg],
- Q_v – obj. wydajność źródła ciepła [W/m³],
- Re – liczba Reynoldsa [-],
- Sc – liczba Schmidta [-],

- t – czas [s],
- T – temperatura [K],
- T_∞ – temp. otoczenia [K],
- y_A – ułamek molowy adsorptywu [mol_A/mol],
- Y_A – stosunek molowy adsorptywu [mol_A/mol_i],
- z – osiowa zmienna położenia [m],
- $Z = z/L$ – bezwymiarowa zmienna położenia [-],
- α – współczynnik wnikania ciepła [W/(m²K)],
- ϵ – porowatość złoza [m³/m³],
- ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni [F/m],
- ϵ_A – udział objętościowy adsorbentu [m³/m³],
- ϵ_A^n – współczynnik strat diel. adsorbentu [-],
- ϵ_s – udział objętości adsorbentu [m³/m³],
- ϵ_s – współczynnik strat diel. adsorbentu [-],
- ΔH – izosteryczne ciepło adsorpcji [J/mol],
- λ_z – współczynnik przew. ciepła adsorbentu [W/(m·K)],
- ρ_b – gęstość nasypowa adsorbentu [kg/m³],
- ρ_g – gęstość gazu [kg/m³],
- ρ_M – gęstość mol. gazu [mol/m³],
- ρ_p – gęstość ziarna adsorbentu [kg/m³]

Wnioski

Wyniki symulacji procesu mikrofalowej desorpcji wskazują na możliwość prowadzenia procesu dla tych układów adsorpcyjnych, w których adsorbent i/lub adsorbat wykazują zdolność absorpcji i dyssypacji energii mikrofal w postaci ciepła. Proces najintensywniej przebiega w układach związków polarnych (propan-2-ol) – adsorbent węglowy (Sorbonorit 3). Natomiast związki niepolarne (toluen) nie mogą być efektywnie desorbowane z adsorbentów transparentnych dla mikrofal (zeolity).

LITERATURA

- Edwards M.F., Richardson J.F., 1968. Gas dispersion in packed beds *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 109–123. DOI: 10.1016/0009-2509(68)87056-3
- Glueckauf E., 1955. Theory of chromatography. Part 10. Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540–1551. DOI: 10.1039/TF9555101540
- Ko D., Kim D., Moon H., Choi D.-K., 2002. Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 179–195. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00358-X
- Rudnicka J., 2007. *Modelowanie usuwania lotnych związków organicznych ze strumieni gazowych metodą adsorpcji zmiennotemperaturowej próżniowej VTSA*. Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin
- Schiesser W.E., 1991. *The numerical method of lines. Integration of partial differential equations*. Academic Press, San Diego
- Wilczyńska B., 2009. *Adsorpcja lotnych związków organicznych z fazy gazowej na wybranych typach zeolitów*. Praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin
- Witkiewicz K., Nastaj J., 2014. Modeling of microwave-assisted regeneration of selected adsorbents loaded with water or toluene. *Drying Technol.*, DOI: 10.1080/07373937.2014.900506 (on-line)