

Dorota DOWNAROWICZ, Elżbieta GABRUŚ

e-mail: dorota.downarowicz@zut.edu.pl

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

Adsorpcja par propan-2-olu na węglu aktywnym Sorbonorit B4 w adsorberach o różnych skalach

Wstęp

Oczyszczanie gazów odlotowych z par lotnych związków organicznych prowadzone jest najczęściej w dwukolumnowych instalacjach adsorpcyjnych, w których cyklicznie realizowany jest proces adsorpcji i regeneracji. Najczęściej adsorber pracuje w trybie adsorpcji do momentu przebiccia złoża, w którym stężenia wylotowe adsorptywu osiąga poziom dopuszczalnej wartości.

W literaturze przedstawiane są różne modele matematyczne umożliwiające przewidywanie przebiegu procesu adsorpcji dla zadanych parametrów operacyjnych (stężenie wlotowe, prędkość przepływu, wysokość złoża) bez konieczności dokonywania pomiarów dynamiki adsorpcji. Kompletny model tego procesu zapisywany jest w formie układu równań różniczkowych, który rozwiązuje się numerycznie przy odpowiednio zadanych warunkach początkowych i brzegowych. Jest to proces praco- i czasochłonny, stąd też w obliczeniach projektowych często stosuje się różnego rodzaju uproszczenia modelu uwzględniające specyfikę analizowanego procesu.

Celem pracy było zbadanie przydatności zaczerpniętych z literatury uproszczonych modeli do przewidywania krzywych przebiccia w adsorberach o różnych skalach. Do weryfikacji doświadczalnej wybrano następujące modele: *Thomasa*, *Yoon-Nelsona*, *Wheeler-Jonasa* i *Wolborskiej*.

Podstawy teoretyczne

Uproszczone równania modeli dynamiki adsorpcji określają zależność stężenia względnego par adsorptywu w oczyszczanym gazie od czasu trwania procesu. Równania te umożliwiają wyznaczenie wartości pojedynczych współczynników kinetycznych oraz maksymalnej pojemności adsorpcyjnej złoża adsorbentu. Większość z tych równań można zapisać w ogólnej postaci:

$$\frac{C}{C_0} = [m + \exp(a + bt)]^n \quad (1)$$

W tab. 1 zestawiono definicje parametrów wybranych modeli opisanych równaniem (1).

Tab. 1. Parametry równania (1) dla wybranych modeli [Calero i in., 2009]

Model	a	b [s^{-1}]	m	n
<i>Yoon-Nelson</i>	$k_{YN}\tau$	$-k_{YN}$	1	-1
<i>Thomas</i>	$\frac{k_{Th}q_{sat}m_{AC}}{Q}$	$-k_{Th}C_0$	1	-1
<i>Wheeler-Jonas</i>	$\frac{k_{Th}m_{AC}}{Q\rho_n}$	$-\frac{k_v C_0}{\rho_n q_{sat}}$	1	-1
<i>Wolborska</i>	$-\frac{\beta H \epsilon}{w_p}$	$\frac{\beta C_0}{\rho_n q_{sat}}$	0	1

Różnice w sposobie definiowania tych parametrów wynikają z rodzaju przyjętych założeń upraszczających na etapie opracowywania modeli [Srivastava i in., 2008]. W przypadku procesu adsorpcji tego typu modele uwzględniają równania bilansu masy i kinetyki procesu, a pomijają równanie bilansu ciepła, zakładając że adsorpcja przebiega w warunkach izotermicznych. Spośród tych modeli najprostszą postacią ma równanie *Yoon-Nelsona*, które nie uwzględnia żadnych parametrów procesu. W modelu *Thomsona* pomija się wpływ wewnętrznych i zewnętrznych oporów wymiany masy oraz dyspersji osiowej, a do opisu równowagi adsorpcji stosuje się izotermę *Langmuira*. Model *Wolborskiej* uwzględ-

nia wpływ oporów dyfuzji zewnętrznej i zaniedbuje dyspersję osiową. Model ten obowiązuje dla zakresu niskich stężeń względnych adsorptywu w fazie gazowej. Model *Wheeler-Jonasa* umożliwia przewidywanie czasu użytkowania złoża w kompaktowych adsorberach.

Badania doświadczalne

Pomiary dynamiki adsorpcji par propan-2-olu na nieruchomym złożu węgla aktywnego *Sorbonorit B4* prowadzono w jednokolumnowej instalacji adsorpcyjnej ETSA (system elektrotermicznej zmiennotemperaturowej adsorpcji), w której zamiennie stosowano kolumny adsorpcyjne o różnych wymiarach (Tab. 2), zachowując przy tym zbliżone proporcje pomiędzy wysokością, a polem poprzecznego przekroju złoża ($H/S \sim 110$), ze względu na specyfikę metody bezpośredniej rezystancyjnej stosowanej do regeneracji złoża.

Tab. 2. Zestawienie wartości wybranych parametrów operacyjnych procesu ETSA

Parametr	Seria pomiarowa			
	A	B	C	
Parametry złoża węgla aktywnego	D [m]	0,034	0,043	0,055
	H [m]	0,1	0,155	0,27
	m_{AC} [kg]	0,038	0,096	0,276
	ϵ [-]	0,42	0,41	0,40
Parametry etapu adsorpcji	ρ_n [kg/m^3]	417	428	430
	Q [m^3/h]	0,78	1,2	2,08
	C_0 [g/m^3]	13	13	6÷16
	w_p [m/s]	0,24	0,23	0,24

Badania prowadzono w sposób cykliczny, a każdy z cykli składał się z etapu adsorpcji, regeneracji oraz chłodzenia złoża. Podstawowe parametry etapu adsorpcji zestawiono w tab. 2. Badania prowadzono w temperaturze $25 \pm 2^\circ C$. Stosowano współprądowe kierunki przepływu gazu w procesie ETSA oraz ciągłą rejestrację temperatury na kilku wysokościach złoża. Stężenie par adsorptywu w fazie gazowej oznaczano metodą chromatograficzną.

Wyniki i ich analiza

W tab. 3 zestawiono parametry doświadczalnych krzywych przebiccia wyznaczonych w trzech seriach pomiarowych. Wartości pojemności adsorpcyjnej złoża q_{sat} w seriach A i B, wyznaczono na podstawie różnicy mas adsorberów przed i po etapie adsorpcji.

Tab. 3. Parametry doświadczalnych krzywych przebiccia w procesie ETSA

Seria	Cykl	C_0 [g/m^3]	q_{sat} [kg/kg]	$t_{5\%}$ [min]	$t_{50\%}$ [min]	TPR [-]
A	1	13,05	0,314	30	80	0,376
	2	13,08	0,301	15	64	0,237
	3	13,03	0,301	21	68	0,303
	4	13,0	0,310	21	68	0,304
B	1	13,0	0,298	71	121	0,591
	2	13,0	0,304	50	104	0,483
	3	13,02	0,305	36	91	0,393
	4	13,0	0,302	48	98	0,493
C	1	14,2	0,272	137	174	0,788
	2	15,3	0,241	146	197	0,758
	3	13,5	0,234	155	210	0,769
	4	6,3	0,229	260	336	0,773

W serii C, ze względu na duże rozmiary kolumny, wartości q_{sat} obliczono na podstawie pola powierzchni nad krzywą przebiccia. Wyznaczono w ten sposób wartości parametru q_{sat} są mniejsze niż w seriach A i B.

Odpowiadają one wartości pojemności użytecznej złoża, która zależy od stopnia regeneracji zużytego adsorbentu w poprzednim cyklu adsorpcyjnym. Wraz ze wzrostem objętości złoża trudniejsza staje się jego regeneracja, czego skutkiem jest wyższa wartość adsorpcji szcztąkowej (max. 0,015 kg/kg dla serii A i 0,06 kg/kg dla serii B i C), co wpływa na efektywność procesu adsorpcji.

Wartości wskaźnika TPR (iloraz czasu przebiecia $t_{50\%}$ i czasu stechiometrycznego $t_{50\%}$) dla cykli w seriach A i B (Tab. 3), wskazują na znaczący wpływ oporów transportu masy na przebieg adsorpcji w kolumnach o małych średnicach.

W tab. 4 zestawiono wartości parametrów uproszczonych modeli dla cykli z serii A. Parametry te estymowano metodą regresji liniowej po przekształceniu nieliniowego równ. (1) do postaci zlinearyzowanej według metodyki opisanej w pracy [Xu i in., 2013].

Z porównania wartości pojemności adsorpcyjnej q_{sat} (Tab. 4) z odpowiednimi danymi z tab. 3 wynika, że do szacowania wartości tego parametru najbardziej użyteczne są modele *Thomasa* i *Wheeler-Jonasa*.

Tab. 4. Wartości parametrów równ. (1) dla serii pomiarowej A

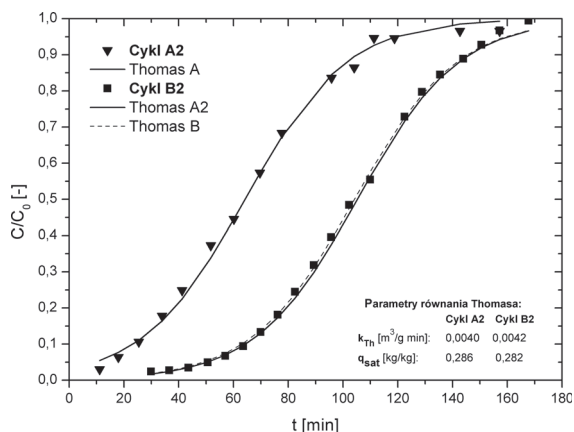
Model	Parametr	Numer cyklu			
		A1	A2	A3	A4
<i>Yoon-Nelson</i>	k_{YN} [1/min]	0,068	0,054	0,058	0,054
	τ [min]	74	64	70	71
<i>Thomas</i>	k_{Th} [m ³ /g min]	0,0038	0,0040	0,0042	0,0040
	q_{sat} [kg/kg]	0,36	0,286	0,304	0,307
<i>Wheeler-Jonas</i>	k_v [1/s]	10,2	8,4	9,3	9,3
	q_{sat} [kg/kg]	0,369	0,288	0,309	0,312
<i>Wolborska</i>	β [1/s]	12,6	10,2	11,4	11,7
	q_{sat} [kg/kg]	0,325	0,249	0,254	0,271

W tab. 5 zestawiono wartości estymowanych parametrów modelu *Thomasa* dla serii pomiarowych B i C.

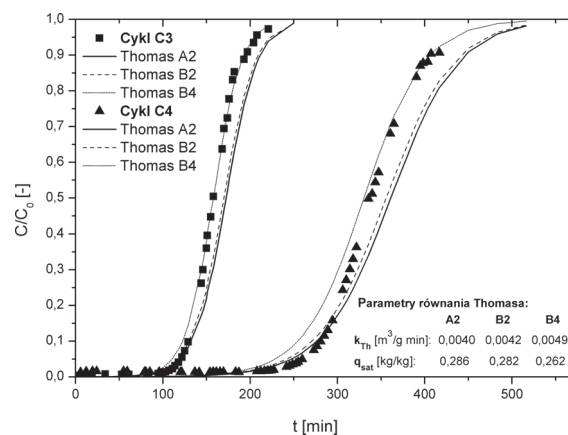
Tab. 5. Wartości parametrów równania *Thomasa* dla serii pomiarowych B i C

Seria	Parametr	Numer cyklu w seriach B i C			
		1	2	3	4
B	K_{Th} [m ³ /g min]	0,0041	0,0042	0,005	0,0049
	q_{sat} [kg/kg]	0,331	0,282	0,242	0,262
C	K_{Th} [m ³ /g min]	0,0048	0,0050	0,0051	0,0059
	q_{sat} [kg/kg]	0,313	0,279	0,266	0,267

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że spośród analizowanych modeli najlepszą jakość dopasowania daje model *Thomasa*, który dobrze opisuje dane doświadczalne w pełnym zakresie stężeń względnych C/C_0 ($R^2 > 0,997$). Świadczą o tym wykresy na rys. 1, na których symbolami oznaczono wartości doświadczalne, a liniami wartości obliczeniowe (krzywe *Thomas A* i *Thomas B*). Pozostałe modele dynamiki adsorpcji można stosować jedynie do przewidywania początkowego fragmentu krzywych przebiecia ($C/C_0 < 0,1$) w procesie adsorpcji par propan-2-olu na węglu *Sorbonorit B4*.



Rys. 1. Wyniki symulacji krzywych przebiecia złoża dla cyklu B2



Rys. 2. Wyniki symulacji krzywych przebiecia złoża dla cykli C3 i C4

Do obliczeń symulacyjnych przebiegu adsorpcji w kolumnach o większych rozmiarach zastosowano model *Thomasa*, o parametrach k_{Th} i q_{sat} wyznaczonych w mniejszych kolumnach. Jako kryterium doboru równań przyjęto wartość q_{sat} zbliżoną do pojemności użytecznej złoża w danym cyklu adsorpcyjnym. Warunek ten spełnia równanie dla cyklu A2 (Tab. 4), które użyto do symulacji krzywej w cyklu B2 (Rys. 1, krzywa *Thomas A2*). Uzyskano przy tym dobrą zgodność pomiędzy danymi doświadczalnymi i wynikami obliczeń modelowych. Symulacje krzywych przebiecia dla cykli C3 i C4 (Rys. 2) w oparciu o równania aproksymacyjne dla cykli A2 i B2 dają zadowalającą zgodność w zakresie stężeń $C/C_0 < 0,2$ (krzywe *Thomas A2* i *Thomas B2*), a dla stężeń $C/C_0 > 0,2$ stosując równanie wyznaczone dla cyklu B4 (krzywa *Thomas B4*).

Podsumowanie i wnioski

Model *Thomasa* umożliwia poprawne przewidywanie przebiegu procesu adsorpcji par propan-2-olu na nieruchomym złożu węgla *Sorbonorit B4* dla zadanych parametrów operacyjnych. Model ten może też służyć do określania pojemności adsorpcyjnej złoża.

Przyjęte w modelu założenia upraszczające, a w szczególności pominięcie wpływu oporów transportu masy na przebieg adsorpcji, są najprawdopodobniej przyczyną słabszego odwzorowania krzywych przebiecia dla adsorpcji w kolumnach o większych rozmiarach w oparciu o pomiary dynamiki adsorpcji w kolumnach o mniejszej skali.

Oznaczenia

- C – stężenie wylotowe, [g/m³]
- C_0 – stężenie wlotowe adsorbentu w fazie gazowej, [g/m³]
- D – średnica złoża, [m]
- H – wysokość złoża, [m]
- k_{Th} – współczynnik kinetyczny, [m³/g·min]
- k_v, k_{YN} – współczynnik kinetyczny, [s⁻¹, min⁻¹]
- m_{AC} – masa złoża adsorbentu, [g]
- Q – strumień objętościowy, [m³/min]
- q_{sat} – pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego, [kg/kg]
- t – czas przebiecia złoża dla stężenia C/C_0 , [min]
- w_p – prędkość pozorna gazu w kolumnie, [m/s]
- β – współczynnik dyfuzji zewnętrznej, [min⁻¹]
- ε – porowatość złoża, [-]
- ρ_n – gęstość nasypowa złoża, [kg/m³]

LITERATURA

- Calero M., Hernáinz F., Blázquez G., Tenorio G., Martín-Lara M.A. 2009. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater.*, **171**, 886-893. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.082
- Srivastava V.C., Prasad B., Mishra I.M., Mall I.D., Swamy M.M., 2008. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**,1603-1613. DOI: 10.1021/ie0708475
- Xu Z., Cai J.-G., Pan B.-C., 2013. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *J Zhejiang Univ. Sci. A*, **14**, 155-176. DOI: 10.1631/jzus.A1300029