

Bogdan AMBROŹEK, Emilia KRUCZKOWSKA

e-mail: ambog@ps.pl

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

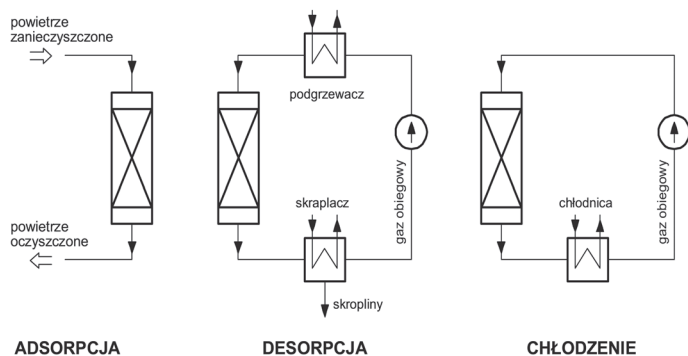
Modelowanie odzyskiwania izopropanolu z powietrza w instalacji TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego

Wstęp

Lotne związki organiczne (VOCs), występujące jako uboczne produkty w wielu procesach przemysłowych, należą do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego [Hester i Harrison, 1995]. Jedną z najbardziej skutecznych metod usuwania VOCs jest adsorpcja realizowana metodą zmienno-temperaturową (TSA) [Khan i Ghoshal, 2000]. Stosowane są również metody adsorpcji zmienno-temperaturowej próżniowej (VTSA), zmienno-ciśnieniowej (PSA) oraz kombinacja metody zmienno-ciśnieniowej i zmienno-temperaturowej (PTSA). Procesy adsorpcyjne charakteryzują się niskimi kosztami eksploatacyjnymi oraz dużą efektywnością nawet przy niskich stężeniach adsorbentu w oczyszczanym powietrzu. Jako adsorbent powszechnie stosowany jest węgiel aktywny [McInnes, 1995]. Posiada on kilka wad. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć niebezpieczeństwo zapłonu, spadek pojemności adsorpcyjnej złoża ze wzrostem wilgotności względnej oczyszczanego gazu oraz polimeryzacja niektórych związków organicznych podczas kontaktu z węglem aktywnym. Z tego powodu w ostatnich latach obserwuje się duże zainteresowanie innymi adsorbentami, wśród których na szczególną uwagę zasługują adsorbenty polimerowe [Price i Schmidt, 1998; Ambroźek, 2007; Ambroźek, 2010; Ambroźek i Kruczkowska, 2011]. Cechują się one takimi cechami jak łatwość regeneracji, wysoki stopień oczyszczania gazu oraz duża pojemność adsorpcyjna w stosunku do związków organicznych, nawet przy wysokich wartościach wilgotności względnej oczyszczanego gazu.

W literaturze opublikowano dotychczas znaczną liczbę prac dotyczących odzyskiwania VOCs w układach TSA z nieruchomym złożem węgla aktywnego. Jedyne nieliczne prace dotyczą układów z adsorbentami polimerowymi [Ambroźek, 2007; Ambroźek, 2010; Ambroźek i Kruczkowska, 2011].

W niniejszej pracy, stanowiącej kontynuację wcześniejszych badań [Ambroźek i Kruczkowska, 2011], przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania izopropanolu z powietrza w jednokolumnowym układzie TSA (Rys. 1) z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego Dowex Optipore V503. Pełny cykl adsorpcyjny składał się z trzech następujących po sobie etapów: adsorpcji izopropanolu ze strumienia powietrza, jego desorpcji za pomocą ogrzanego azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem chłodnego azotu. Desorpcję i chłodzenie prowadzono w obiegu zamkniętym. Podczas tych procesów azot cyrkulował pomiędzy skraplaczem, podgrzewaczem i kolumną adsorpcyjną. Izopropanol odzyskiwano w postaci skroplin w wyniku ochłodzenia gazu po desorpcji. Kierunek przepływu azotu w czasie desorpcji i chłodzenia był zgodny z kierunkiem przepływu powietrza podczas adsorpcji.



Rys. 1. Organizacja cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA

Model matematyczny

Analizę procesu odzyskiwania izopropanolu wykonano z użyciem modelu uwzględniającego opory przenoszenia ciepła i masy oraz akumulację ciepła w ścianie kolumny. Równania modelu wyprowadzono przyjmując następujące założenia:

1. faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały,
2. w złożu występuje przepływ tłokowy z nałożoną dyspersją osiową,
3. można pominąć promieniowy gradient prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej.

Szybkość przenoszenia masy pomiędzy fazą gazową i stałą opisano za pomocą modelu liniowej siły napędowej (LDF). Układ równań modelu rozwiązywano stosując metodę linii. Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wyrażeniami różnicowymi, co umożliwiło sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych. Układ ten rozwiązywano za pomocą procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN 77.

Szczegółowy opis modelu matematycznego oraz metody jego rozwiązania podano w pracy [Ambroźek, 2010].

Równowagę adsorpcji izopropanolu na adsorbencie polimerowym Dowex Optipore V503 opisano wykorzystując model Dubinina-Astachowa:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(p_s/p)}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (1)$$

Wartości parametrów równ. (1) dla układu izopropanol-adsorbent polimerowy Dowex Optipore V503 wynoszą [Ambroźek i Kruczkowska, 2011]: $V_0 = 7,090 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; $\beta E_0 = 7791,6 \text{ J/mol}$; $n = 1,504$.

Cykliczny stan ustalony w badanym układzie TSA wyznaczano stosując metodę iteracji cyklicznych. Przyjęto następujące kryterium osiągnięcia warunków CSS:

$$\left| \int_0^L q_{k+1} dz - \int_0^L q_k dz \right| < \delta \quad (2)$$

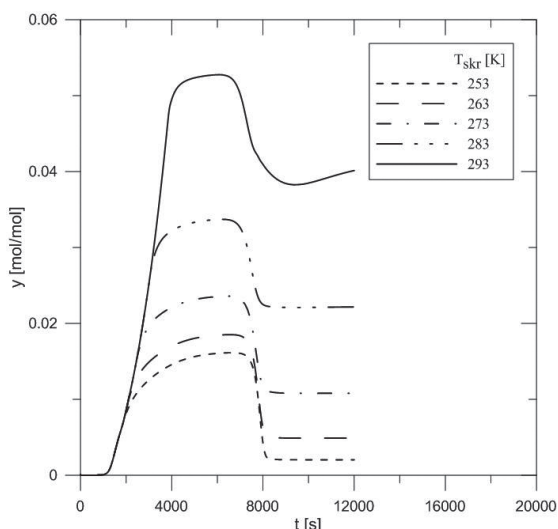
W równ. (2) δ jest arbitralnie wybraną, bardzo małą liczbą, natomiast q odnosi się do momentu zakończenia cyklu k i $k+1$.

Wyniki modelowania

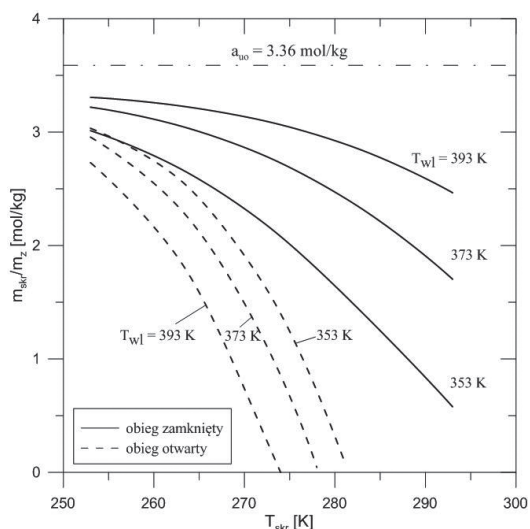
Analizę cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA przeprowadzono zakładając, że etap adsorpcji prowadzony jest do momentu przebiecia złoża, tzn. do chwili, gdy stężenie izopropanolu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie. Przyjęto także, że desorpcja przebiega do chwili, gdy przestaje się wykraplać związek organiczny z gazu po desorpcji, a chłodzenie do momentu osiągnięcia na wylocie z kolumny temperatury równej 303 K. Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemijającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Wartości najważniejszych parametrów układu zamieszczono w tab. 1.

Wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych wykazały, że cykliczny stan ustalony osiągnięty jest po zakończeniu cyklu drugiego.

Przykładowe wyniki obliczeń zamieszczono na rys. 2 i 3. Rys. 2 przedstawia wpływ temperatury wykraplania izopropanolu na krzywe wyjścia stężenia tego związku w procesie desorpcji. Jak widać temperatura wykraplania wywiera duży wpływ na maksymalną wartość stężenia izopropanolu na wylocie ze złoża.



Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia izopropanolu w procesie desorpcji dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wylocie ze skraplacza, w cyklicznym stanie ustalonym ($T_{wl} = 373$ K)



Rys. 3. Zależność masy kropli izopropanolu od temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji

Tab. 1. Wartości parametrów badanego układu TSA

Parametr	Wartość
Wysokość złoża, m	0,8
Średnica złoża, m	0,048
Grubość ścianki kolumny adsorpcyjnej, m	0,0015
Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, kPa	101,3
Stężenie izopropanolu w oczyszczanym powietrzu, mol/mol	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Temperatura oczyszczanego powietrza, K	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, K	293
Temperatura otoczenia, K	293
Pozorna prędkość mola gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, mol/(m ² ·s)	13,1
Średnica ziarna adsorbentu, m	$1 \cdot 10^{-3}$
Gęstość nasypowa adsorbentu, kg/m ³	346,4
Ciepło właściwe adsorbentu, J/(kg·K)	1259

Na rys. 3 przedstawiono zależność masy kropli izopropanolu, odniesionej do jednostki masy adsorbentu w złożu, od temperatury gazu na wlocie do złoża oraz na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Masę kropli uzyskaną w badanym układzie TSA porównano z masą kropli otrzymaną w układzie z otwartym przepływem gazu. W układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu masa kropli związku organicznego, odniesiona do jednostki masy złoża, równa jest w przy-

bliżeniu użytecznej pojemności adsorpcyjnej złoża, a_u , zdefiniowanej następująco:

$$a_u = \frac{m_{ac} - m_{che}}{m_z} \quad (3)$$

Wyniki przeprowadzonych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania z powietrza par izopropanolu w badanym układzie TSA. Związek ten może być wykraplany z gazu po desorpcji w temperaturze zbliżonej do temperatury otoczenia, co związane jest ze wzrostem jego stężenia na wylocie ze złoża spowodowanym wzrostem temperatury wykraplania (Rys. 2). W badanym układzie TSA uzyskuje się większą masę skroplin niż w układzie z otwartym przepływem gazu podczas regeneracji.

Wnioski

Wyniki wykonanych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania z powietrza par izopropanolu w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego *Dowex Optipore V503*.

Dzięki zastosowaniu zamkniętego obiegu gazu podczas regeneracji możliwe jest wykraplanie tego związku z gazu po desorpcji nawet w temperaturach zbliżonych do temperatury otoczenia.

Ważnymi parametrami procesu, wpływającymi na aktywność użyteczną złoża, są temperatura gazu przemywającego w procesie desorpcji oraz temperatura wykraplania.

Oznaczenia

- a_u – użyteczna pojemność złoża, [mol/kg]
- a_{uo} – użyteczna pojemność złoża w pierwszym cyklu, [mol/kg]
- E_o – parametr równania *Dubinina-Astachowa*, [J/mol]
- k – numer cyklu adsorpcyjnego
- L – wysokość złoża, [m]
- m_{ac} – masa izopropanolu w złożu w momencie zakończenia adsorpcji, [mol]
- m_{che} – masa izopropanolu w złożu w momencie zakończenia chłodzenia, [mol]
- m_{skr} – masa skroplin, [mol]
- m_z – masa złoża, [kg]
- n – parametr równania *Dubinina-Astachowa*
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, [Pa]
- p_s – ciśnienie pary nasyconej, [Pa]
- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- R – stała gazowa uniwersalna, [J/(mol·K)]
- t – czas, [s]
- T – temperatura, [K]
- T_{skr} – temperatura wykraplania izopropanolu, [K]
- T_{wl} – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- V – objętość zaadsorbowanego izopropanolu, [m³/kg]
- V_0 – objętość przestrzeni adsorpcyjnych, [m³/kg]
- y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej (ułamek molowy), [mol/mol]
- z – współrzędna osiowa, [m]
- β – współczynnik podobieństwa

LITERATURA

- Ambrozek B., 2007. Theoretical and experimental studies of toluene recovery from waste air in a cyclic TSA system with a fixed bed of polymeric adsorbent. *Chem. Proc. Eng.* **28**, nr 4, 879-890
- Ambrozek B., 2010. *Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu*. Wyd. ZUT, Szczecin
- Ambrozek B., Kruczkowska E., 2011. Odzyskiwanie lotnych związków organicznych z gazów odlotowych w instalacji adsorpcyjnej TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego, *Inż. Ap. Chem.* **50**, nr 5, 16-17
- Hester R.E., Harrison R.M., 1995. *Volatile organic compounds in the atmosphere*. Royal Society of Chemistry, Cambridge
- Khan F.I., Ghoshal A.K., 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Proc. Ind.* **13**, 527-545. DOI: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3
- McInnes R.G., 1995. Explore new options for hazardous air pollutant control. *Chem. Eng. Progr.* **91**, 36 – 46
- Price D.W., Schmidt P.S., 1998. VOC recovery through microwave regeneration of adsorbents: Process design studies. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **48**, 1135-1145. DOI: 10.1080/10473289.1998.10463758