

Elżbieta GABRUŚ, Dorota DOWNAROWICZ

e-mail: elzbieta.gabrus@zut.edu.pl

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

Analiza krzywych przebiecia w procesie adsorpcyjnego odwadniania alkoholi alifatycznych

Wstęp

Alkohole alifatyczne, takie jak etanol, propanol i butanol, otrzymywane mogą być biotechnologicznie, z wykorzystaniem mikroorganizmów. Etanol, jako biopaliwo, jest dobrze znany i szeroko stosowany [Gabruś i Downarowicz, 2016]. W ostatnich latach pojawiły się publikacje na temat możliwości zastąpienia etanolu przez propanol lub butanol. Alkohole te jako paliwa, posiadają korzystniejsze niż etanol, a zbliżone do benzyny, właściwości: lotność, gęstość, lepkość, temperatura wrzenia, wartość energetyczną, niską korozyjność i higroskopijność [Shen i Liao, 2013; Moxey i in., 2016].

Jednym z głównych problemów, które pojawiają się w procesie wytwarzania biopaliw jest dobór odpowiedniej metody ich rozdzielenia i oczyszczania z mieszaniny pofermentacyjnej. W celu odseparowania produktów fermentacji stosuje się zwyczajowo destylację, jednak nie zapewnia ona otrzymywania bezwodnych produktów [Nagy i Boldyryev, 2013]. Finalne usuwanie wody z alkoholi alifatycznych, do poziomu określonego normami, można przeprowadzić metodą adsorpcyjną w kolumnie z nieruchomym złożem z odpowiednio dobranym adsorbentem [Gabruś i Downarowicz, 2014]. Zagadnienie to wpisuje się w obszar prężnie rozwijającego się sektora biopaliwowego w ramach odnawialnych źródeł energii.

Krzywe przebiecia, charakteryzujące pracę złoża adsorbentu, wyznacza się doświadczalnie lub w wyniku modelowania matematycznego. Są one niezbędne do projektowania i powiększania skali kolumn adsorpcyjnych. Celem pracy jest ocena przydatności wybranych modeli dynamiki adsorpcji do przewidywania tych krzywych.

Badania doświadczalne

Materiały. Badania przeprowadzono dla różnych wartości stężenia początkowego wody w alkoholach (2-10% wag) oraz przy pozornych prędkościach przepływu cieczy przez kolumnę 2 i $3 \cdot 10^{-4}$ m/s (odpowiednio dla butanolu i propanolu).

Aparatura. Badania procesu adsorpcji wody z ciekłych roztworów alkoholi alifatycznych przeprowadzono w instalacji wielkolaboratoryjnej na złożu zeolitowych sit molekularnych ZSM3A (propanol) lub ZSM4A (butanol), usypanym w kolumnie o średnicy 5 cm do wysokości 0,76 m. Instalacja do adsorpcji zmiennotemperaturowej została omówiona w pracy [Gabruś i Downarowicz, 2016].

Wyniki badań. W niniejszej pracy przedstawiono wybrane wyniki badań, których parametry zestawiono w tab. 1. Doświadczalne krzywe przebiecia wykorzystano do weryfikacji modeli matematycznych.

Tab. 1. Zestawienie parametrów operacyjnych wybranych cykli adsorpcyjnych

układ	woda-propanol-ZSM3A			woda-butanol-ZSM4A			
	cykl	P2	P5	P6	B5	B6	B8
C_0 , kg/kg	0,021	0,044	0,052	0,060	0,104	0,035	
w, m/s	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	

Przegląd modeli krzywych przebiecia

Do przewidywania pełnych krzywych przebiecia na nieruchomym złożu adsorbentu stosowane są zazwyczaj złożone modele matematyczne. Jednakże ich rozwiązanie wymaga znajomości wielu parametrów, które muszą być określone w niezależnych badaniach kinetycznych lub z zastosowaniem odpowiednich korelacji. Znając równowagę oraz kinetykę badanego układu można dokonać założeń upraszczających takich jak: zastosowanie wybranej izotermi adsorpcji (liniowa,

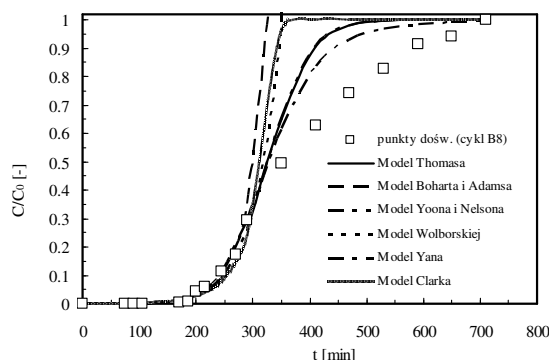
prostokątna, *Freundlicha* lub *Langmuira*) z kinetyką reakcji pseudo-drugorzędowej oraz przy założeniu przepływu tłokowego przez adsorber. W rezultacie można uzyskać analityczne rozwiązania równania bilansu masy dla kolumny z nieruchomym złożem adsorbentu [Xu i in., 2013]. W praktyce najczęściej do przewidywania krzywych przebiecia stosowane są uproszczone modele dynamiki adsorpcji *Thomasa*, *Yoona* i *Nelsona*, *Boharta* i *Adamsa*, *Wolborskiej* [Katsigiannis i in., 2015], *Yana* [Zou i Zhao, 2012] oraz *Clarka* [Ghribi i Chlendi, 2011].

Analityczne rozwiązanie modelu *Thomasa* opiera się na nieliniowej izotermie *Langmuira* oraz kinetyce reakcji pseudo-drugorzędowej [Xu i in., 2013; Zhou i Zhao, 2012]. Rozwiązanie *Boharta* i *Adamsa* oparte jest na założeniu izotermi prostokątnej [Millar i in., 2015]. Model *Yoona* i *Nelsona* zakłada, że prawdopodobieństwa adsorpcji i desorpcji każdej cząsteczki zaadsorbowanej są proporcjonalne, przyjmuje symetryczność krzywych przebiecia względem punktu stechiometrycznego i nie wymaga szczegółowych danych na temat adsorbentu i adsorbentu [Katsigiannis i in., 2015]. Model *Clarka* opiera się na koncepcji przenoszenia masy w połączeniu z izotermą *Freundlicha* oraz tłokowym przepływie płynu w adsorberze z pominięciem zjawiska dyspersji osiowej [Ghribi i Chlendi, 2011]. Model *Wolborskiej* zakłada, że adsorpcja w pierwszym okresie jest kontrolowana przez mechanizm dyfuzji w filmie [Katsigiannis i in., 2015]. Model *Yana* bazuje na równaniu *Thomasa* i został opracowany jako zmodyfikowany model *dose-response*, w celu dokładniejszego przewidywania stężenia w początkowym i końcowym obszarze krzywej przebiecia [Zou i Zhao, 2012].

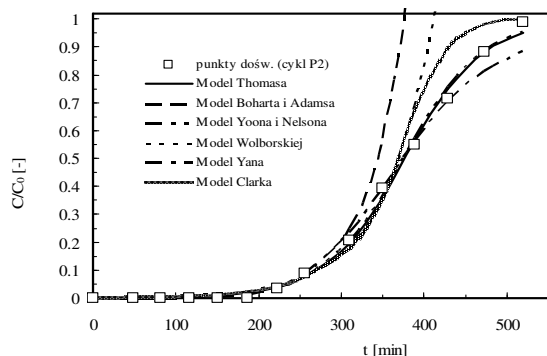
Modele te wymagają znajomości parametrów takich jak: stężenie początkowe adsorbentu, objętościowe natężenie przepływu cieczy, liniowa prędkość cieczy w kolumnie oraz masa, wysokość, gęstość i porowatość złoża [Katsigiannis i in., 2015]. Pomimo ograniczeń, są one szeroko stosowane do przewidywania krzywych przebiecia, zarówno dla adsorpcji w fazie gazowej, jak i ciekłej.

Analiza przydatności uproszczonych modeli adsorpcji

Poniżej została przedstawiona analiza przydatności uproszczonych modeli adsorpcji do przewidywania krzywych przebiecia dla badanych układów ciekłych. W tab. 2 przedstawiono równania matematyczne omawianych modeli matematycznych: *Thomasa*, *Boharta* i *Adamsa*, *Yoona-Nelsona*, *Wolborskiej*, *Yana* i *Clarka*. Przykładowe wyniki obliczeń modelowych krzywych przebiecia zestawiono z wynikami doświadczalnymi i przedstawiono dla propanolu na rys. 1, a dla butanolu na rys. 2.



Rys. 1. Punkty doświadczalne oraz obliczeniowe krzywe przebiecia dla adsorpcji wody z propanolu



Rys. 2. Punkty doświadczalne oraz obliczeniowe krzywe przebiecia dla adsorpcji wody z butanolem

Kluczowym parametrem, który określa pracę złoża jest czas przebiecia, przyjmowanego najczęściej dla stężenia wylotowego $C/C_0 = 0,05$. Istotnym dla projektowania adsorberów jest zakres krzywej do osiągnięcia czasu stechiometrycznego dla zakresu stężenia względnego 0÷0,5. W analizie skoncentrowano się na początkowym odcinku krzywych. Wyniki obliczeń przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Zestawienie parametrów modeli do obliczania krzywych przebiecia dla adsorpcji wody z ciekłego propanolu (P) i butanolu (B) na złożu ZSM3A lub ZSM4A

Cykl	Model Thomasa			Model Boharta i Adamsa		
	$k_{TH}, m^3/(kg \cdot s)$	$q_0, kg/kg$	$\delta_{sr}, \%$	$k_{BA}, m^3/(kg \cdot s)$	$q_m, kg/m^3$	$\delta_{sr}, \%$
P2	$2,05 \cdot 10^{-5}$	0,170	8,72	$2,05 \cdot 10^{-5}$	147,49	23,66
P5	$2,80 \cdot 10^{-5}$	0,222	20,99	$2,80 \cdot 10^{-5}$	192,85	28,72
P6	$2,91 \cdot 10^{-5}$	0,261	38,00	$2,91 \cdot 10^{-5}$	253,10	53,86
B5	$7,27 \cdot 10^{-6}$	0,296	15,72	$7,27 \cdot 10^{-6}$	223,54	91,08
B6	$7,52 \cdot 10^{-6}$	0,403	41,93	$7,52 \cdot 10^{-6}$	304,89	100,07
B8	$1,64 \cdot 10^{-5}$	0,194	60,92	$1,64 \cdot 10^{-5}$	146,54	97,53
Cykl	Model Yoona i Nelsona			Model Wolborskiej		
	$k_{YN}, 1/s$	$t_{1/2}, s$	$\delta_{sr}, \%$	$\beta_L, 1/s$	$q_m, kg/m^3$	$\delta_{sr}, \%$
P2	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^4$	8,34	$2,62 \cdot 10^{-3}$	161,51	17,48
P5	$9,92 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^4$	20,88	$4,78 \cdot 10^{-3}$	206,29	30,39
P6	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^4$	37,90	$5,98 \cdot 10^{-3}$	267,45	64,96
B5	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$1,74 \cdot 10^4$	19,79	$1,37 \cdot 10^{-3}$	263,38	32,29
B6	$6,43 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^4$	42,26	$2,05 \cdot 10^{-3}$	335,25	59,57
B8	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^4$	62,21	$2,22 \cdot 10^{-3}$	156,43	78,27
Cykl	Model Yana			Model Clarka		
	$k_Y, m^3/(kg \cdot s)$	$q_0, kg/kg$	$\delta_{sr}, \%$	$r_C, 1/s$	$A_C, -$	$\delta_{sr}, \%$
P2	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	6,12	$2,71 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{29}$	17,48
P5	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$	14,49	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$4,13 \cdot 10^{38}$	30,57
P6	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$	35,06	$9,35 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{48}$	51,41
B5	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$5,60 \cdot 10^{-2}$	10,85	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{38}$	33,08
B6	$3,23 \cdot 10^{-5}$	$5,80 \cdot 10^{-2}$	25,03	$8,88 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{57}$	59,19
B8	$9,97 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	44,08	$6,83 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{62}$	77,04

Wnioski

Zaobserwowano, że krzywe przebiecia dla układu z butanolem charakteryzują się mniejszą symetrycznością niż w przypadku propanolu (Rys. 1 i 2), co ogranicza przydatność uproszczonych modeli do

ich opisu. Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń stwierdzono, że doświadczalne krzywe przebiecia dla adsorpcji wody z propanolem i butanolem na zeolitowych sitach molekularnych ZSM3A i ZSM4A są w początkowym zakresie stężeń ($C/C_0 < 0,1$) dobrze opisywane przez wszystkie modele, tj. *Thomasa*, *Yoona* i *Nelsona*, *Boharta* i *Adamsa*, *Wolborskiej*, *Yana* oraz *Clarka* (Rys. 1 i 2). Zatem można je stosować do określania czasu przebiecia.

Modele *Thomasa* i *Yoona-Nelsona* dają bardzo zbliżone wyniki. Modele te bardzo dobrze opisują w pełnym zakresie krzywe przebiecia (przy różnych stężeniach wlotowych), dla układu z propanolem, podobnie jak dla układu z etanolem [Gabruś i Downarowicz, 2016], natomiast dla butanolu dobrą zgodność można uzyskać tylko w początkowym obszarze stężenia $C/C_0 < 0,4$.

Krzywe obliczone z modeli *Yana* i *Clarka* nie w pełni uwzględniają ich asymetryczność, co nie pozwala na dobre dopasowanie do danych doświadczalnych w zakresie wysokich stężeń względnych, chociaż w zadowalający sposób oddaje początkowy przebieg. Modele *Boharta* i *Adamsa* oraz *Wolborskiej* nie nadają się do przewidywania krzywych przebiecia dla badanych układów.

OZNACZENIA

- A_C – stała modelu *Clarka*, [-]
- C_0, C – stężenie wlotowe, wylotowe adsorbentu, $[kg/m^3]$
- H – wysokość złoża w kolumnie, [m]
- k_{BA} – stała szybkości w modelu *Boharta i Adamsa*, $[m^3/kg \cdot s]$
- k_{TH} – stała szybkości w modelu *Thomasa*, $[m^3/kg \cdot s]$
- k_Y – stała szybkości w modelu *Yana*, $[m^3/kg \cdot s]$
- k_{YN} – stała szybkości w modelu *Yoona i Nelsona*, $[1/s]$
- m – masa adsorbentu, [g]
- Q – objętościowe natężenie przepływu cieczy, $[m^3/s]$
- q_0 – pojemność adsorpcyjna adsorbentu, $[kg/kg]$
- q_m – maksymalna objętościowa pojemność adsorpcyjna, $[kg/m^3]$
- r_C – stała w modelu *Clarka*, $[1/s]$
- t – czas, [s]
- $t_{1/2}$ – czas osiągnięcia połowy nasycenia adsorbentu, [s]
- w – liniowa prędkość przepływu cieczy w kolumnie, $[m/s]$
- β_L – współczynnik wnikania masy, $[1/s]$

LITERATURA

Gabruś E., Downarowicz D., (2016). Anhydrous ethanol recovery from wet air in TSA systems - equilibrium and column studies. *Chem. Eng. J.*, 288, 321-331. DOI:10.1016/j.cej.2015.11.110

Gabruś E., Downarowicz D., (2014). Odwadnianie ciekłego etanolu na adsorbentach zeolitowych. *Inż. Ap. Chem.*, 53(4), 239-240

Ghribi A., Chlendi M., (2011). Modeling of fixed bed adsorption: application to the adsorption of an organic dye. *Asian Text. J.*, 1, 161-171. DOI: 10.3923/ajt.2011.161.171

Katsigiannis A., Noutsopoulos C., Mantziaras J., Gioldasi M., (2015). Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* 280, 49–57. DOI: 10.1016/j.cej.2015.05.109

Millar G.J., Couperthwaite S.J., de Bruyn M., Leung Ch.W., (2015). Ion exchange treatment of saline solutions using Lanxess S108H strong acid cation resin. *Chem. Eng. J.* 280, 525–535. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.008

Moxey B. G., Cairns A., Zhao H., (2016). A comparison of butanol and ethanol flame development in in optical spark ignition engine. *Fuel*, 170 27–38. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.008

Nagy E., Boldyryev S., (2013). Energy demand of biofuel production applying distillation and/or pervaporation. *Chem. Eng. Trans.*, 35, 265-270. DOI: 10.3303/cet1335044

Shen C.R., Liao J.C., (2013). Synergy as design principle for metabolic engineering of 1-propanol production in *Escherichia coli*. *Metab. Eng.*, 17, 12-22. DOI: 10.1016/j.ymben.2013.01.008

Xu Z., Cai J., Pan B., (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *J. Zhejiang Univ-Sci A (Appl Phys & Eng)*, 14, 3, 155-176. DOI: 10.1631/jzus.A1300029

Zou W., Zhao L., (2012). Removal of uranium (VI) from aqueous solution using citric acid modified pine sawdust: batch and column studies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 292, 585-595. DOI: 10.1007/s10967-011-1452-9