

ELŻBIETA GABRUŚ
DOROTA DOWNAROWICZ

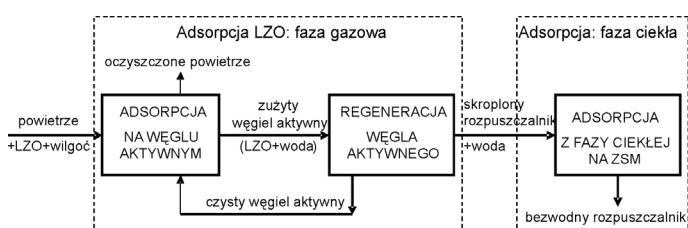
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

Obróbka oczyszczająca rozpuszczalników organicznych odzyskiwanych w procesie adsorpcji zmiennotemperaturowej

Wprowadzenie

Do odzyskiwania lotnych związków organicznych (LZO) z mieszaniny powietrznej w zakresie stężeń 1–20 g/m³ najczęściej stosowana jest metoda zmiennotemperaturowej adsorpcji realizowana w instalacjach z nieruchomym złożem węgla aktywnego. W warunkach przemysłowych podczas adsorpcyjnego oczyszczania gazów z par rozpuszczalników organicznych adsorbowana jest również para wodna, obecna w oczyszczonym powietrzu. W związku z tym odzyskiwany podczas regeneracji adsorbentu ciekły desorbat zawiera niewielką ilość wody. W celu ponownego wykorzystania rozpuszczalnika należy poddać go obróbce oczyszczającej, ponieważ woda może zakłócać przebieg wielu procesów chemicznych [1].

Do usuwania wody z cieczy organicznych stosowane są adsorbenty wykazujące silne powinowactwo do wody, takie jak tlenek glinu czy zeolitowe sита molekularne (ZSM). Proces realizowany jest w kolumnach z nieruchomym złożem, pracujących cyklicznie w trybach adsorpcji z fazy ciekłej, desorpcji gazem obojętnym i chłodzenia złoża. Schemat całościowego procesu odzyskiwania bezwodnych rozpuszczalników organicznych z powietrza przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat ideowy procesu odzyskiwania bezwodnych rozpuszczalników organicznych z gazów odlotowych

W pracy przedstawiono wyniki badań końcowego etapu obróbki oczyszczającej tj. adsorpcyjnego osuszania rozpuszczalników w fazie ciekłej. Badania przeprowadzono dla dwóch układów etanol/woda – zeolitowe sита molekularne 3A i n-butanol/woda – zeolitowe sита molekularne 4A. Na podstawie tych badań określono parametry charakteryzujące proces adsorpcji, takie jak: czas przebiecia złoża, stopień wykorzystania złoża, współczynnik COR określający względną szybkość przemieszczania się fal termicznych i stężeńowych podczas procesu adsorpcji oraz określono wydajność metody. Dokonano analizy wpływu parametrów procesowych na powyższe wartości.

Badania doświadczalne

Badania doświadczalne adsorpcji zmiennotemperaturowej przeprowadzono w instalacji laboratoryjnej, w skład której wchodziły: kolumna adsorpcyjna o wysokości 0,8 m i średnicy wewnętrznej 0,05 m, w której złożo usypano do wysokości 0,76 m oraz pompa, zbiorniki surowca i produktu, wykorzystywane podczas etapu adsorpcji. Nad kolumną umieszczono podgrzewacz, w którym ogrzewane było powietrze w etapie desorpcji, a poniżej kolumny zamontowano skraplacz i zbiornik desorbatu. W osi złoża rozmieszczono cztery króćce do pobierania próbek cieczy w etapie adsorpcji (wysokość 0,2; 0,4; 0,6; 0,76 m). Stężenie próbek cieczowych analizowano chromatograficznie. W czasie doświadczeń stosowano rejestrację ciągłą pomiaru temperatury dokonywaną za pomocą pięciu termopar (wysokość 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,76 m) wyposażonych w przetworniki analogowo-cyfrowe. Proces przeprowadzono dla dwóch rozpuszczalników organicznych o różnej zawartości wody. Pierwszy badany układ to etanol/woda-zeolitowe sита molekularne 3A, drugi to: n-butanol/woda-zeolitowe sита molekularne 4A (producent: Aldrich-Chemical, granulacja ziaren 1/16"). Adsorpcję prowadzono w temperaturze 30°C przy prędkości przepływu cieczy w zakresie 0,75–4,00 · 10⁻⁴ m/s oraz stężeniu wody w zakresie 3,49–14,12 kg/kg. Po zakończeniu etapu adsorpcji każdorazowo przeprowadzono regenerację złoża gorącym powietrzem o temperaturze 230–250°C.

Omówienie wyników badań

Na podstawie danych doświadczalnych uzyskanych w wyniku analizy procesu adsorpcji w kolumnie ze złożem nieruchomym zostały sporządzone krzywe wyjścia dla poszczególnych cykli, określające zależność zmiany stężenia wody od czasu prowadzenia adsorpcji. Z wykresów odczytano czas przebiecia tj. moment, w którym stężenie adsorptywu na wylocie z kolumny osiąga wartość 2–5% stężenia początkowego. Wydajność procesu osuszania określono jako masę m_{alk} osuszonego produktu wytworzonego do czasu przebiecia t_p na wysokości złoża L . Wartości t_p i m_{alk} w zależności od stężenia i prędkości przepływu cieczy zestawiono w tabelicy 1.

Jeżeli proces adsorpcji przerywa się w momencie przebiecia to część złoża pozostaje niewykorzystana i ma ona wysokość LUB [2]:

$$LUB = (1 - t_p / t_s) L \quad (1)$$

Czas stechiometryczny t_s określić można z następującej zależności:

$$t_s = \int_0^{\infty} (1 - C/C_0) dt \quad (2)$$

gdzie:

C i C_0 – są odpowiednio stężeniem bieżącym i początkowym wody w cieczy, [kg/kg].

Adsorpcja jest zawsze związana z wydzielaniem ciepła. Powstające w złożu adsorbentu fale termiczne i stężeniowe przemieszczają się przez złożę z różną szybkością, których stosunek określa się za pomocą kryterium COR (*Cross-Over Ratio*) [3]. Wartość COR wskazuje, który z tych frontów pierwszy opuszcza złożę. Jeżeli wartość COR jest większa od jedności to fala temperaturowa wyprzedza czoło frontu stężeniowego. W przypadku, gdy COR jest zbliżone do jedności fala temperaturowa pokrywa się ze strumieniem przenoszenia masy. Jeżeli COR jest mniejszy od jedności, przepływ ciepła następuje wolniej niż przepływ masy. Wartość parametru COR określa się z następującego równania:

$$COR = \frac{c_{pf} / (q_0^* - q_{res}^*)}{c_{ps} / (c_0 - c_{res}^*)} \quad (3)$$

gdzie:

c_{pf} – ciepło właściwe cieczy, (etanol: 2,5246 kJ/kg K, n-butanol: 2,4148 kJ/kg K),

c_{ps} – ciepło właściwe adsorbentu (sita molekularne 3A i 4A: 1,07 kJ/kg K),

$q_0^* = f(c_0)$ – wartość równowagowa adsorpcji, [kg/kg], obliczona z równań izoterm (4) i (5),

c_{res}^* – stężenie równowagowe dla adsorpcji szczątkowej, [kg/kg],

q_{res} – adsorpcja szczątkowa określana z bilansu masowego cyklu, [kg/kg],

C_0 – stężenie początkowe wody w alkoholu.

Równowagę adsorpcji wody w badanych układach w temperaturze 303 K opisano równaniem *Langmuira* odpowiednio:

– etanol/woda-ZSM 3A

$$q^* = \frac{0,226 \cdot 393 C}{1 + 393 C} \quad (4)$$

– n-butanol/woda-ZSM 4A

$$q^* = \frac{0,234 \cdot 2488 C}{1 + 2488 C} \quad (5)$$

W tabelicy 1 zestawiono wyniki obliczeń wysokości LUB odniesionej do wysokości złoża L oraz parametru COR w zależności od stężenia i prędkości przepływu cieczy.

Podsumowanie i wnioski

Obróbka oczyszczająca jest ostatnim etapem w procesie odzyskiwania rozpuszczalników organicznych metodą adsorpcji zmiennotemperaturowej. Skroplony desorbat, otrzymany w wyniku regeneracji węgla aktywnego, można bezpośrednio osuszać w adsorberach ze złożem zeolitowych sit molekularnych. Jest to tańsze rozwiązanie w stosunku do alternatywnych metod osuszania, w których stosuje się przemiany fazowe.

Tabela 1

Zestawienie danych doświadczalnych i wyników obliczeń

w [m/s]	C_0 [kg/kg]	t_p [min]	m_{alk} [kg]	LUB/L [-]	COR [-]	m_{alk}/m_{ads} [kg/kg]
etanol/woda-zeolitowe sita molekularne 3A (masa złoża $m_{ads} = 1265$ g)						
0,00008	0,0638	455	3,166	0,050	0,99	2,50
0,00019	0,0894	181	3,174	0,230	1,38	2,51
0,00020	0,0953	124	2,301	0,201	1,47	1,82
0,00021	0,0833	192	3,688	0,161	1,28	2,92
0,00021	0,1412	187	3,073	0,210	2,16	2,43
0,00026	0,0893	88	2,090	0,300	1,38	1,65
0,00030	0,0349	174	4,843	0,296	0,55	3,83
0,00030	0,0972	70	1,949	0,292	1,50	1,54
n-butanol/woda-zeolitowe sita molekularne 4A (masa złoża $m_{ads} = 1130$ g)						
0,00010	0,0470	410	3,9095	0,5621	0,6193	0,51
0,00020	0,0350	200	3,8142	0,5343	0,4541	1,01
0,00020	0,0423	135	2,5746	0,6813	0,5546	1,01
0,00020	0,0500	120	2,2885	0,5371	0,6605	1,01
0,00020	0,0600	165	3,1467	0,4377	0,7982	1,01
0,00020	0,1042	135	2,5746	0,4305	1,4064	1,01
0,00030	0,0400	77	2,2027	0,7348	0,5229	1,52

Czas przebicia złoża t_p maleje ze wzrostem prędkości przepływu cieczy w kolumnie oraz ze wzrostem stężenia wody w oczyszczanej cieczy organicznej.

Stopień niewykorzystania złoża do momentu jego przebicia, określony na podstawie wartości LUB , wynosi w przypadku osuszania etanolu 5–30% i jest to wskaźnik znacznie lepszy niż dla n-butanolu (43–73%).

Wartość parametru COR zależy głównie od stężenia wody w rozpuszczalniku. Osuszanie etanolu korzystnie jest prowadzić przy niskich stężeniach wody, gdyż dla stężeń wyższych od 6,38% wag. wartość COR przekracza jedność, co wskazuje, że adsorpcja zachodzi na podgrzanym złożu, a więc w mniej korzystnych warunkach. Dla n-butanolu parametr COR przyjmuje mniejsze wartości, co oznacza, że adsorpcja przebiega na chłodnym złożu, a produkt nie jest podgrzany.

W badanym zakresie parametrów procesowych adsorpcji wydajność instalacji do osuszania określona jako masa osuszonego rozpuszczalnika odebranego ze złoża do momentu jego przebicia w odniesieniu do masy adsorbentu wynosi odpowiednio: 1,54–3,83 dla etanolu i 0,51–1,52 dla n-butanolu.

LITERATURA

1. D. Downarowicz, E. Gabruś: *Przemysł Chemiczny*, 87, 7 (2008).
2. J. W. Thomas, B. Crittenden: *Adsorption Technology and Design*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, 1998.
3. S.M. Ben-Shebil: *Chem. Eng. J.* 74, 197 (1999).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy własny nr N N208 2151 33.