

## Bogdan AMBROŹEK

e-mail: ambog@ps.pl

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

## Modelowanie cyklicznego stanu ustalonego w układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu

### Wstęp

Cykliczne procesy adsorpcyjne stosowane są powszechnie do usuwania i odzyskiwania lotnych związków organicznych z zanieczyszczonych strumieni gazowych [1]. Jako adsorbenty tych związków używane są najczęściej węgle aktywne, zeolity lub porowate polimery. Proces adsorpcji prowadzony jest w aparatach ze złożem nieruchomym lub fluidalnym [2, 3]. Najczęściej wykorzystywane są adsorbenty ze złożem nieruchomym, a proces realizowany jest metodą cyklicznej adsorpcji zmiennotemperaturowej (TSA). Stosowane są również metody adsorpcji zmiennotemperaturowej próżniowej (VTSA), zmiennociśnieniowej (PSA) oraz kombinacja metody zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej (PTSA). W metodach tych regeneracja adsorbentu przeprowadzana jest najczęściej za pomocą pary wodnej, ogrzanego gazu obojętnego lub metodami elektrotermicznymi z objętościową generacją ciepła. Instalacja adsorpcyjna zawiera dwa adsorbenty lub większą ich liczbę. Pełny cykl pracy każdego z nich składa się z etapów adsorpcji, desorpcji, suszenia (w przypadku, gdy do desorpcji stosowana jest para wodna) i chłodzenia złoża. Optymalizacja cyklu adsorpcyjnego opiera się na znajomości oczekiwanego zachowania się złoża adsorbentu w cyklicznym stanie ustalonym (CSS) [4]. Umiejętność przewidywania stanu ustalonego posiada podstawowe znaczenie podczas projektowania układów adsorpcyjnych.

W pracy [5] przeprowadzono analizę cyklicznego stanu ustalonego dla dwóch układów TSA z nieruchomym złożem węgla aktywnego: z otwartym i zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji. Wykonano symulacje komputerowe procesu odzyskiwania czterochloru węgla z powietrza. W pracy niniejszej przeprowadzono analizę cyklicznego stanu ustalonego dla jednokolumnowego układu TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego. Cykl adsorpcyjny w badanym układzie składał się z trzech etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji zaadsorbowanego związku przy użyciu ogrzanego strumienia azotu i chłodzenia złoża za pomocą chłodnego strumienia azotu. Etapy desorpcji i chłodzenia prowadzone były przy zamkniętym obiegu gazu. Gaz po desorpcji ochładzano w skraplaczu, gdzie związek organiczny częściowo wykraplał się, a następnie kierowano do podgrzewacza i ponownie do kolumny adsorpcyjnej. Kierunek przepływu gazu w kolumnie adsorpcyjnej podczas desorpcji i chłodzenia był zgodny z kierunkiem przepływu oczyszczanego powietrza. Wykonano symulacje komputerowe CSS dla procesu odzyskiwania toluenu z powietrza. Jako adsorbent wybrano polimer *Dowex Optipore V503*.

### Model matematyczny cyklicznego procesu TSA

Cykliczny stan ustalony wyznaczono, stosując metodę iteracji cyklicznych. Wykorzystując model matematyczny omówiony w pracy [6] obliczono rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu dla kolejnych cykli adsorpcyjnych, aż do uzyskania cyklicznego stanu ustalonego. Model uwzględnia opory przenoszenia ciepła i masy oraz akumulację ciepła w ściance kolumny. Przy wyprowadzeniu równań modelu przyjęto następujące założenia: (i) faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały, (ii) w złożu występuje zdyspergowany przepływ osiowy gazu, (iii) 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.

Równowagę adsorpcji dla układu toluen – *Dowex Optipore V503* opisano za pomocą modelu *Dubinina-Astachowa* [6]. Przyjęto następujące kryterium osiągnięcia warunków CSS:

$$\left| \int_0^L qdz \Big|_{k+1} - \int_0^L qdz \Big|_k \right| < \delta \quad (1)$$

W równaniu (1)  $q$  odnosi się do momentu zakończenia cykli  $k+1$  i  $k$  natomiast  $\delta$  jest arbitralnie wybraną, bardzo małą liczbą.

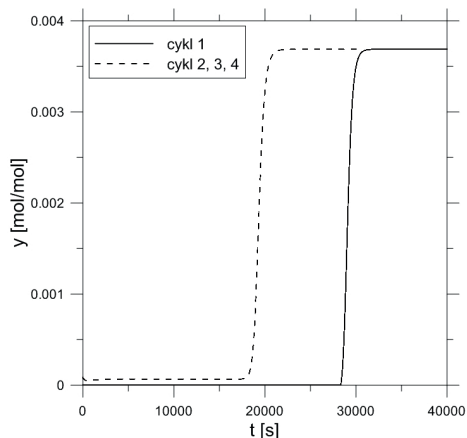
### Wyniki obliczeń

Analizowano przebieg czterech kolejnych cykli adsorpcyjnych. Założono, że adsorpcja prowadzona jest do momentu przebiccia złoża, tzn. do chwili, gdy stężenie adsorbentu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie. Przyjęto, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy przestaje się wykraplać związek organiczny z gazu po desorpcji, a chłodzenie do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie z kolumny osiągnie wartość równą 303 K. Założono, że końcowe rozkłady stężenia związku organicznego i temperatury w złożu w każdym etapie cyklu określają początkowe rozkłady tych wielkości dla etapu bezpośrednio po nim następującego. Przyjmowano również, że w pierwszym cyklu adsorpcyjnym w momencie rozpoczęcia adsorpcji złożo adsorbentu nie zawiera adsorbowanego składnika, a temperatury fazy stałej, gazowej i ścianki kolumny są jednakowe i wynoszą 293 K. Zakładano wartość  $\delta$  równą  $1 \cdot 10^{-5}$ . Wartości najważniejszych parametrów badanego układu TSA zamieszczono w tabeli 1.

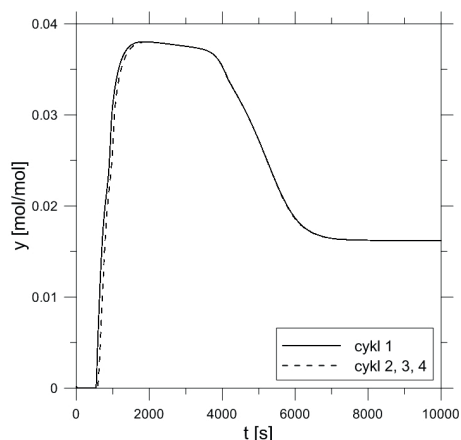
Tab. 1. Wartości parametrów badanego układu TSA

Wysokość złoża, [m]	0,8
Średnica złoża, [m]	0,048
Grubość ścianki kolumny adsorpcyjnej, [m]	0,0015
Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, [kPa]	101,3
Temperatura oczyszczanego powietrza, [K]	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, [K]	293
Stężenie toluenu w oczyszczanym powietrzu, [mol/mol]	$3,69 \cdot 10^{-3}$
Pozorna gęstość molowa strumienia powietrza na wlocie do złoża podczas adsorpcji, [mol/(m <sup>2</sup> s)]	13,2
Pozorna gęstość molowa strumienia azotu na wlocie do złoża podczas desorpcji i chłodzenia, [mol/(m <sup>2</sup> s)]	9,7

Przykładowe krzywe wyjścia stężenia toluenu, dotyczące adsorpcji i desorpcji w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, zostały zamieszczone na rys. 1, 2. Uzyskano je dla temperatur fazy gazowej na wlocie do złoża  $T_{w1}$  i wylocie ze skraplacza  $T_{skt}$  w etapie desorpcji równych odpowiednio 403 i 283 K. W celu określenia czasów przebiccia złoża dla etapu adsorpcji w kolejnych cyklach wyznaczano kompletne krzywe wyjścia stężenia (Rys. 1). Po obliczeniu czasu przebiccia określano końcowe rozkłady stężenia adsorbentu oraz temperatury w złożu, które stanowiły początkowe rozkłady tych wielkości dla etapu desorpcji. Wyznaczano również kompletne krzywe wyjścia dla desorpcji (Rys. 2), przy czym czas trwania tego etapu oraz końcowe rozkłady stężenia i temperatury określano zgodnie z przyjętymi wcześniej założeniami. Wartości cza-



Rys. 1. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie adsorpcji w kolejnych cyklach adsorpcyjnych



Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w procesie desorpcji w kolejnych cyklach adsorpcyjnych

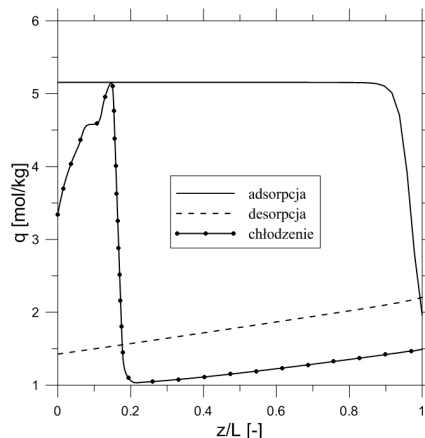
sów poszczególnych etapów dla czterech kolejnych cykli adsorpcyjnych zamieszczono w tabeli 2.

Tab. 2. Zestawienie czasów trwania poszczególnych etapów cyklu adsorpcyjnego

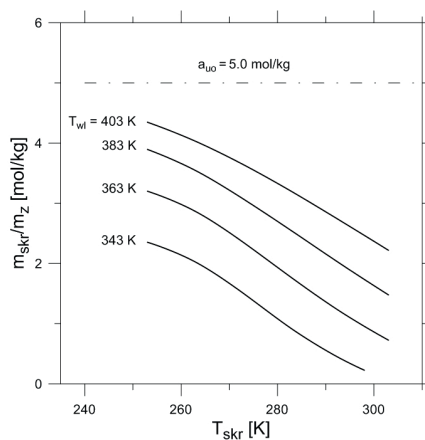
Nr cyklu	t [s]		
	adsorpcja	desorpcja	chłodzenie
1	28520	7150	3810
2	18420	7130	3810
3	18420	7130	3810
4	18420	7130	3810

Analiza wyników obliczeń wykazała, że cykliczny stan ustalony w układzie toluen – adsorbent polimerowy *Dowex Optipore V503* osiągnany jest po zakończeniu drugiego cyklu. Krzywe wyjścia stężenia dla cyklu drugiego i następnych całkowicie się pokrywają. Widoczna jest duża różnica czasów przebiecia w procesie adsorpcji w pierwszym i kolejnych cyklach (Tab. 2). Wskazuje to na istotne zmniejszenie się użytecznej pojemności złoża po zakończeniu pierwszego cyklu. Na rys. 3 pokazano końcowe rozkłady stężenia toluenu w fazie stałej w cyklicznym stanie ustalonym, dotyczące etapów adsorpcji, desorpcji i chłodzenia. Na krzywej końcowego rozkładu stężenia otrzymanej dla etapu chłodzenia widoczne jest maksimum w części złoża położonej przy wlocie gazu. Jego wystąpienie uzasadnia przyjęcie jednakowych kierunków przepływu azotu w czasie chłodzenia i powietrza podczas adsorpcji [5, 6].

Zależność masy skroplin, odniesionej do jednostki masy adsorbentu, od temperatury gazu przemijającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza przedstawia rys. 4. Wyniki wykonanych obliczeń wskazują na możliwość odzyskiwania toluenu z gazu po desorpcji nawet w temperaturach wykrapalania zbliżonych do temperatury otoczenia, jeżeli zastosuje się odpowiednio wysoką temperaturę gazu na wlocie do złoża.



Rys. 3. Krzywe rozkładów końcowych stężenia toluenu w złożu w cyklicznym stanie ustalonym



Rys. 4. Zależność masy skroplin toluenu od temperatury gazu przemijającego na wlocie do złoża i wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji

## Wnioski

Cykliczny stan ustalony w badanym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu jest osiągnany po zakończeniu drugiego cyklu. Dzięki temu do wyznaczania CSS może być stosowana metoda iteracji cyklicznych. Wyniki wykonanych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania toluenu w cyklicznym układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu polimerowego *Dowex Optipore V503*.

## Oznaczenia

- $a_{uo}$  – aktywność użyteczna złoża w pierwszym cyklu, [mol/kg]
- $k$  – numer cyklu adsorpcyjnego
- $L$  – wysokość złoża, [m]
- $m_{skr}$  – masa skroplin związku organicznego, [mol]
- $m_z$  – masa złoża, [kg]
- $q$  – stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- $T_{skr}$  – temperatura wykrapalania związku organicznego, [K]
- $T_{wl}$  – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- $t$  – czas, [s]
- $y$  – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, [mol/mol]
- $z$  – współrzędna osiowa, [m]

## LITERATURA

- [1] *Fl. Khan, A.K. Ghoshal*: J. Loss Prev. Proc. Ind. **13**, 527 (2000).
- [2] *R.G. McInnes*: Chem. Eng. Progr. **91**, 36 (1995).
- [3] *I.M. Smallwood*: Solvent Recovery Handbook. Blackwell, Oxford 2002.
- [4] *Y. Ding, M.D. LeVan*: Chem. Eng. Sci. **56**, 5217 (2001).
- [5] *B. Ambrozek*: Inż. Ap. Chem. **48**, nr 5, 13 (2009).
- [6] *B. Ambrozek*: Chem. Proc. Eng. **28**, nr 4, 879 (2007).