

Bogdan AMBROŹEK, Alicja SOŁTYŚ

e-mail: ambog@ps.pl

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

Modelowanie odzyskiwania toluenu z gazów odlotowych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego

Wstęp

Lotne związki organiczne (VOCs) zaliczane są do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza [1]. Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod ich usuwania z gazów odlotowych jest adsorpcja [2]. W większości przypadków proces ten realizowany jest metodą zmiennotemperaturową (TSA). Jako adsorbent używany jest najczęściej węgiel aktywny. Jednak adsorbent ten ma kilka wad, takich jak niebezpieczeństwo zapłonu, zatykanie się porów spowodowane polimeryzacją niektórych związków organicznych, higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją [3]. Z tego powodu duży wysiłek skupiony był w ostatnich latach na znalezieniu alternatywnych adsorbentów, wśród których na szczególną uwagę zasługują hydrofobowe adsorbenty zeolitowe [4]. Adsorbenty te okazały się być użyteczne do adsorpcji/separacji VOCs, gdyż są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto są one niepalne.

Przy projektowaniu instalacji TSA duże znaczenie ma modelowanie matematyczne. W ostatnich latach opublikowano w literaturze znaczną liczbę prac na temat modelowania adsorpcji VOCs na adsorbentach węglowych [5]. Jedynie nieliczne prace poświęcone są układom TSA z nieruchomym złożem adsorbentów zeolitowych [6].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania toluenu w układzie TSA z nieruchomym złożem zeolitu DAY-20F (*Degussa-Hüls*). Układ zawierał dwie kolumny adsorpcyjne. Pełny cykl pracy każdej z kolumn składał się z trzech etapów: adsorpcji toluenu ze strumienia powietrza, desorpcji toluenu za pomocą ogrzanego strumienia gazu obojętnego oraz chłodzenia złoża. Desorpcja i chłodzenie prowadzone były przy zamkniętym obiegu azotu. Toluenu był wykraplały z gazu przemijającego złożem podczas desorpcji.

Porównano przebieg procesu odzyskiwania toluenu w układach TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F i węglem aktywnym BPL 4.

Model matematyczny

Analizę badanego układu TSA przeprowadzono stosując model matematyczny uwzględniający nieizotermiczność procesu oraz opory transportu ciepła i masy. Model stanowi układ równań różniczkowych cząstkowych bilansu energii oraz bilansu masy dla złoża i ziarna adsorbentu oraz bilansu energii dla ścianki kolumny adsorpcyjnej. Przy wyprowadzeniu równań modelu przyjęto następujące założenia: faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały, w złożu występuje zdyspergowany przepływ osiowy gazu, można pominąć promieniowy gradient prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w złożu. Szybkość przeniesienia masy pomiędzy fazą gazową i stałą obliczano za pomocą modelu liniowej siły napędowej (LDF). Układ równań modelu rozwiązywano stosując numeryczną metodę linii. Pochodne względem współrzędnej osiowej zastępowano centralnymi wraźniami różnicowymi. Umożliwiło to sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych, który rozwiązywano z użyciem procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN. Model matematyczny omówiono szczegółowo w pracach [5, 7].

Wyniki obliczeń

Przeprowadzono analizę cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA stosując metodę iteracji cyklicznych. Obliczano rozkłady stężenia

adsorbentu i temperatury w złożu w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, aż do uzyskania cyklicznego stanu ustalonego (CSS). Przyjęto następujące kryterium osiągnięcia warunków CSS:

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

gdzie δ jest arbitralnie wybraną małą liczbą.

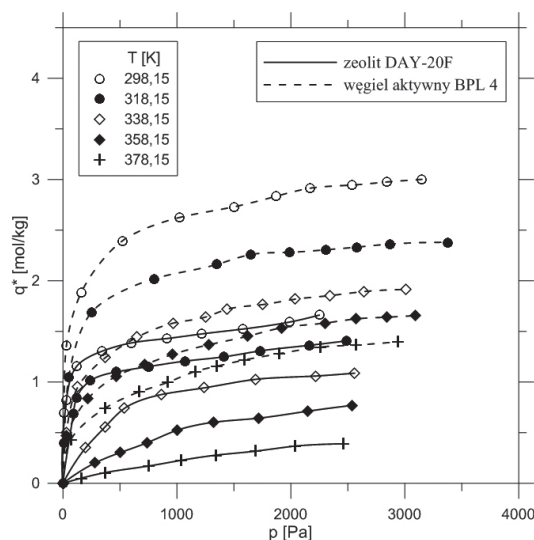
Równowagę adsorpcji toluenu na zeolicie DAY-20F oraz węglu aktywnym BPL 4 opisano za pomocą wielotemperaturowego modelu *Totha*:

$$q^* = q_m \frac{p}{(b+p)^{1/t}} \quad (2)$$

gdzie

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{t\Delta H_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Dane doświadczalne niezbędne do wyznaczenia parametrów równań (2) i (3) zaczerpnięto z prac [8, 9] (Rys. 1). Optymalne wartości tych parametrów, wyznaczone metodą *Levenberga-Marquardta*, zamieszczono w tab. 1.



Rys. 1. Izotermie adsorpcji toluenu na adsorbencie zeolitowym DAY-20F i węglu aktywnym BPL 4 na podstawie danych zamieszczonych w pracach [8, 9]

Tab. 1. Wartości parametrów równania *Totha*

Parametr	Zeolit DAY-20F	Węgiel aktywny BPL 4
q_m , [mol/kg]	1,612	6,733
b_0 , Pa ^t	$22,052 \cdot 10^7$	22,093
t	0,661	0,177
ΔH_a , [J/mol]	$6,519 \cdot 10^4$	$4,943 \cdot 10^4$

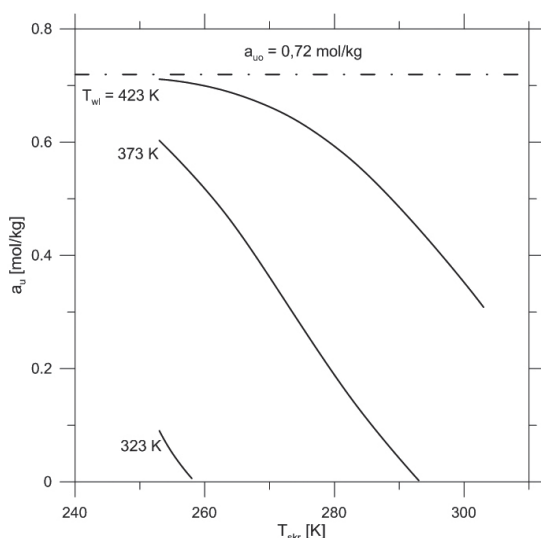
Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemijającego na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Przyjmowano, że adsorpcja prowadzona jest do chwili, gdy stężenie adsorbentu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie (przebiecie złoża). Zakładano również, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy przestanie się wykraplać ad-

sorbat z gazu po desorpcji, natomiast chłodzenie do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie z kolumny osiągnie wartość 303 K.

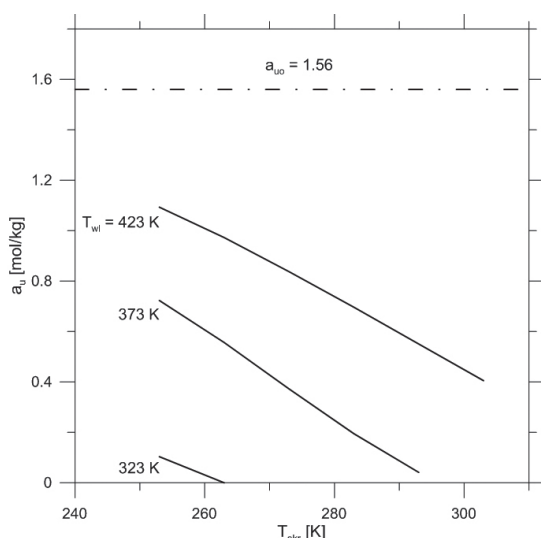
Wartości najważniejszych parametrów badanego układu zamieszczono w tab. 2.

Tab. 2. 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 toluenu w oczyszczanym powietrzu, [mol/mol]	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Temperatura oczyszczanego powietrza, [K]	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, [K]	293
Temperatura otoczenia, [K]	293
Pozorna gęstość molowa gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, [mol/(m ² ·s)]	13,1



Rys. 2. Zależność aktywności użytecznej złoża w cyklicznym stanie ustalonym od temperatury gazu na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza (układ: toluen – zeolit DAY-20F)



Rys. 3. Zależność aktywności użytecznej złoża w cyklicznym stanie ustalonym od temperatury gazu na wlocie do złoża i na wylocie ze skraplacza (układ: toluen – węgiel aktywny BPL 4)

Wyniki wykonanych obliczeń wykazały, że w analizowanym układzie TSA, dla obu badanych adsorbentów, cykliczny stan ustalony uzyskuje się po zakończeniu cyklu drugiego.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono zależność użytecznej pojemności złoża w cyklicznym stanie ustalonym (a_u) od temperatury gazu na wlocie do złoża (T_{wl}) i na wylocie ze skraplacza (T_{skr}) dla zeolitu DAY-20F (Rys. 2) i węgla aktywnego BPL 4 (Rys. 3). Użyteczną pojemność adsorpcyjną złoża zdefiniowano jako stosunek masy związku organicznego zaadsorbowanego z powietrza w procesie adsorpcji do masy złoża. W układach z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji, w cyklicznym stanie ustalonym użyteczna pojemność złoża jest równa masie wykroplonego z gazu po desorpcji adsorbentu, odniesionej do jednostki masy złoża.

Analiza wyników obliczeń pokazuje, że możliwe jest odzyskiwanie toluenu zarówno w układzie TSA adsorbentem zeolitym jak i w układzie z węglem aktywnym. W pierwszym cyklu adsorpcyjnym znacznie wyższą pojemność złoża uzyskuje się w układzie z węglem aktywnym. W cyklicznym stanie ustalonym dla obu adsorbentów uzyskano zbliżone wartości a_u .

Wnioski

Wyniki wykonanych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania toluenu w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitym DAY. W cyklicznym stanie ustalonym w układach z adsorbentem zeolitym i węglem aktywnym uzyskuje się zbliżone wartości użytecznej pojemności adsorpcyjnej złoża.

Oznaczenia

- a_u – użyteczna pojemność złoża, [mol/kg]
- a_{uo} – użyteczna pojemność złoża w pierwszym cyklu, [mol/kg]
- b_o – parametr równania *Totha*, [Pa^t]
- ΔH_a – izosteryczne ciepło adsorpcji, [J/mol]
- k – numer cyklu
- L – wysokość złoża, [m]
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, [Pa]
- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- q_m – parametr równania *Totha*, [mol/kg]
- q^* – równowagowe stężenie adsorbentu w fazie stałej, [mol/kg]
- R – stała gazowa uniwersalna, [J/(mol·K)]
- t – parametr równania *Totha*
- T – temperatura, [K]
- T_{skr} – temperatura wykraplania toluenu, [K]
- T_{wl} – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, [mol/mol]
- z – współrzędna osiowa, [m]

LITERATURA

- [1] F. I. Khan, A. Kr. Ghoshal: J. Loss Prev. Proc. Ind. **13**, 527 (2000).
- [2] A. K. Ghoshal, S. D. Manjare: J. Loss Prev. Proc. Ind. **15**, 413 (2002).
- [3] N. Grisdanurak, S. Chiarakorn, J. Wittayakun: Korean J. Chem. Eng., **20**, 950(2003).
- [4] X. S. Zhao, Q. Ma, G. Q. Lu: Energy & Fuels **12**, 1051 (1998).
- [5] B. Ambrożek: Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2010.
- [6] S. Brosillon, M.-H. Manero, J.-N. Foussard: Environ. Sci. Technol. **35**, 17, 3571 (2001).
- [7] B. Ambrożek: Chem. Proc. Eng. **28**, nr 4, 879 (2007).
- [8] Y.-K. Ryu, J.-W. Chang, S.-Y. Jung, Ch.-H. Lee: J. Chem. Eng. Data **47**, 363 (2002).
- [9] Y.-K. Ryu, H.-J. Lee, H.-K. Yoo, Ch.-H. Lee: J. Chem. Eng. Data **47**, 1222 (2002).