

Elżbieta GABRUŚ, Bogdan AMBROŹEK

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

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

Doświadczalne badania regeneracji złoża po adsorpcji z fazy ciekłej

Wstęp

Proces adsorpcji stosowany jest powszechnie do oczyszczania i rozdzielania składników roztworów ciekłych. Do selektywnej adsorpcji składników cieczy stosowane są zeolitowe sita molekularne. Najczęściej procesy adsorpcyjne prowadzone są w kolumnach adsorpcyjnych z nieruchomym złożem adsorbentu, które pracuje do momentu przebiecia (dla pojedynczego adsorbentu) lub nasycenia złoża (dla instalacji wielokolumnowej z kolumnami połączonymi szeregowo). Po wyczerpaniu pojemności adsorpcyjnej złoża następuje etap jego regeneracji do poziomu wystarczającego do ponownego użycia adsorbentu.

Jednym z ważnych zastosowań procesu adsorpcji jest osuszanie cieczy organicznych zawierających niewielkie ilości wody. W ostatnich latach duże znaczenie mają procesy adsorpcyjnego osuszania etanolu stosowanego jako biopaliwo [1]. Mogą być one prowadzone zarówno w instalacjach zmiennotemperaturowych (TSA) jak i zmiennociśnieniowych (PSA) [1, 2]. Woda może być usuwana z fazy ciekłej lub z mieszaniny par. W metodzie PSA zaadsorbowane substancje desorbowane są ze złoża przez obniżenie ciśnienia (adsorpcja prowadzona jest z mieszaniny par pod ciśnieniem wyższym niż desorpcja), a w metodzie TSA desorpcja realizowana jest z użyciem gorącego gazu inertnego.

Tematyka adsorpcyjnego osuszania ciekłego etanolu na zeolitach w układzie kolumnowym jest znana z prac [3–6]. Badania efektów energetycznych adsorpcji i desorpcji wody oraz etanolu na zeolitach 3A i 5A przeprowadził Lalik i inni [6]. W literaturze brak jest danych dotyczących regeneracji zużytego mokrego adsorbentu zeolitowego wykorzystywanego do usuwania wody z fazy ciekłej. Większość opublikowanych w literaturze prac dotyczy regeneracji złoża stosowanego do adsorpcji wody z mieszaniny par [1, 2].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań doświadczalnych regeneracji zeolitowych sit molekularnych 3A stosowanych do osuszania dwóch związków organicznych: etanolu i n-propanolu. Proces adsorpcji wody prowadzony był z fazy ciekłej.

Badania doświadczalne

Badania doświadczalne wykonano z użyciem jednokolumnowej laboratoryjnej instalacji TSA własnej konstrukcji, omówionej szczegółowo w pracy [7]. Na pełen cykl pracy kolumny adsorpcyjnej składały się następujące etapy: adsorpcja wody z fazy ciekłej, grawitacyjne opróżnianie kolumny z cieczy, przedmuchiwanie złoża zimnym powietrzem, desorpcja termiczna za pomocą ogrzanego strumienia powietrza połączona z odzyskiwaniem związków organicznych ze strumienia parowopowietrznego odprowadzanego z kolumny adsorpcyjnej oraz chłodzenie złoża.

Podstawowym elementem instalacji badawczej była kolumna adsorpcyjna wykonana ze stali kwasoodpornej. Wysokość i średnica wewnętrzna kolumny adsorpcyjnej wynosiły odpowiednio 0,8 i 0,05 m. Wysokość złoża adsorbentu w kolumnie była równa 0,76 m. Kolumna zaizolowana była z zewnątrz warstwą wełny mineralnej o grubości około 0,05 m. W skład instalacji wchodziły ponadto: pompa wymuszająca przepływ cieczy oraz zbiorniki surowca i produktu. Nad kolumną umieszczono podgrzewacz, w którym ogrzewane było powietrze w etapie desorpcji, a poniżej kolumny zamontowano skraplacz i zbiornik desorbatów. W osi złoża rozmieszczono cztery króćce do pobierania próbek cieczy w etapie adsorpcji, na wysokościach 0,2; 0,4; 0,6 i 0,76 m licząc od dolnej powierzchni złoża. Stężenie wody w próbkach cieczy mierzono metodą chromatograficzną.

W czasie doświadczalnych stosowano rejestrację ciągłą wyników pomiaru temperatury dokonywanych za pomocą pięciu termopar (umieszczonych w odległości 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 i 0,75 m od dolnej powierzchni złoża) wyposażonych w przetworniki analogowo-cyfrowe.

Podczas adsorpcji do kolumny adsorpcyjnej doprowadzano ciekły związek organiczny o znanej zawartości wody. Temperatura cieczy na wlocie do kolumny wynosiła 30°C. Mierzono stężenie wody na różnych wysokościach złoża. Adsorpcję prowadzono do chwili całkowitego nasycenia złoża wodą.

Po zakończeniu adsorpcji odprowadzano najpierw ciecz z kolumny adsorpcyjnej, a następnie złoże przedmuchiwało zimnym strumieniem powietrza (punkt rosy –70°C) przez 10 minut.

Następnie realizowano proces desorpcji: włączano podgrzewacz i przemywano złoże gorącym strumieniem powietrza o maksymalnej temperaturze od 200 do 257°C. Podczas desorpcji rejestrowano temperaturę złoża na różnych wysokościach. Desorbaty skraplano, ważono okresowo i analizowano ich skład. Po zakończeniu desorpcji chłodzono złoże adsorbentu strumieniem chłodnego powietrza. Kierunek przepływu powietrza podczas przedmuchiwania złoża oraz w czasie desorpcji i chłodzenia był przeciwny do kierunku przepływu cieczy w procesie adsorpcji.

Wyniki badań

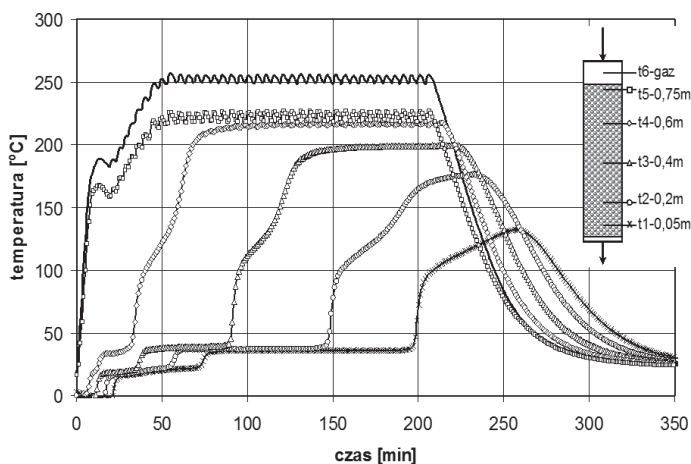
Badania wykonano dla dwóch związków organicznych o różnej zawartości wody. Jako adsorbent wody stosowano zeolitowe sita molekularne typu 3A (Aldrich Chemical Co., Inc.) o granulacji 1/16", charakteryzujące się dobrą pojemnością adsorpcyjną w stosunku do wody. Parametry wykonanych doświadczeń zamieszczone zostały w tab. 1. Dla obu badanych związków organicznych przeprowadzono kilka cykli adsorpcyjnych. W pierwszym cyklu adsorpcja prowadzona była na świeżym adsorbencie.

Wyniki wykonanych badań pozwalają na przeprowadzenie oceny skuteczności regeneracji złoża. Za jej miarę przyjęto czas przebiecia złoża wodą w etapie adsorpcji. Wartości czasów przebiecia złoża zamieszczone w tab. 1.

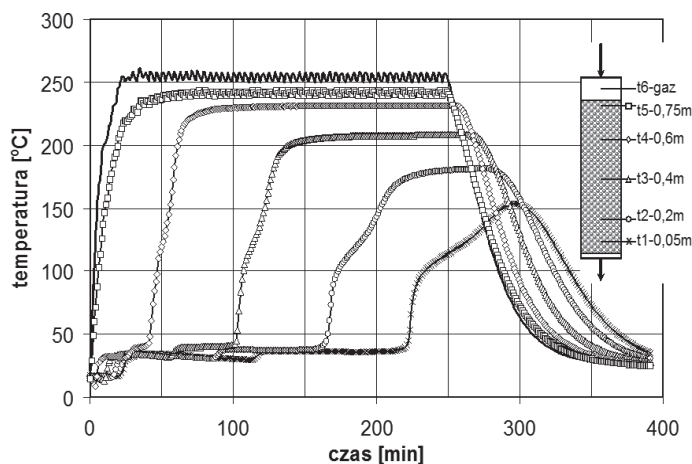
Tab. 1. Podstawowe parametry wykonanych badań doświadczalnych

Nr cyklu	C_o kg/kg	G_{c_2} kg/m ² s	τ_p min	a_d kg/kg	G_{p_2} kg/m ² s	t_d °C	m_w g	m_o g
etanol								
A0	0,147	0,237	72	0,231	0,241	255	215	64
A1	0,097	0,237	70	0,148	0,310	240	211	71
A2	0,095	0,158	124	0,172	0,275	240	119	57
A3	0,064	0,063	455	0,169	0,310	200	166	51
A4	0,035	0,237	174	0,132	0,275	230	93	52
n-propanol								
B1	0,021	0,235	220	0,160	0,275	257	130	229
B2	0,032	0,227	240	0,198	0,310	257	178	197
B3	0,051	0,141	300	0,158	0,241	257	171	195
B4	0,044	0,325	120	0,141	0,310	230	130	170

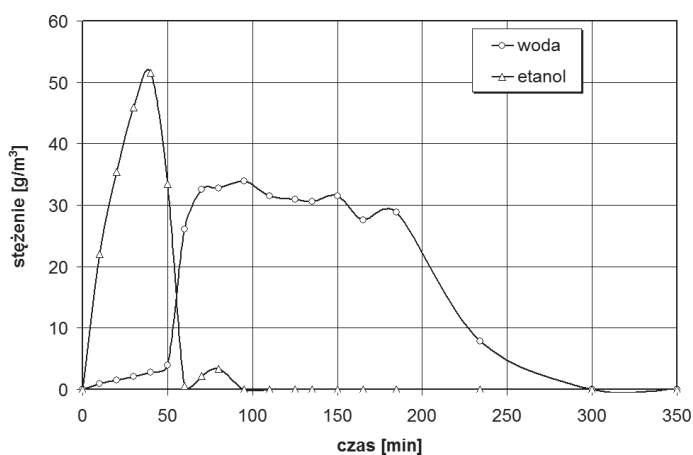
Przykładowe krzywe wyjścia stężenia i temperatury (dla różnych wysokości złoża) w procesie desorpcji dla obu badanych układów związków organicznych – woda zamieszczone na rys. 1–4. Na krzywych wyjścia temperatury widoczne są dwa obszary plateau, położone pomiędzy strefą czołową i tylną. Początkowy odcinek tylnej strefy ma stromy kształt. Jej nachylenie zmniejsza się znacznie po przekroczeniu temperatury 100°C. Spowodowane jest to wzrostem intensywności desorpcji wody po osiągnięciu tej temperatury. Analiza krzywych wyjścia stężenia (Rys. 2, 4) pokazuje, że dla obu badanych układów związków organicznych-woda w gazie odprowadzonym z kolumny adsorpcyjnej w procesie desorpcji obserwuje się obecność zarówno wody jak i dużych ilości związku organicznego. Jako pierwszy usuwany jest ze złoża związek



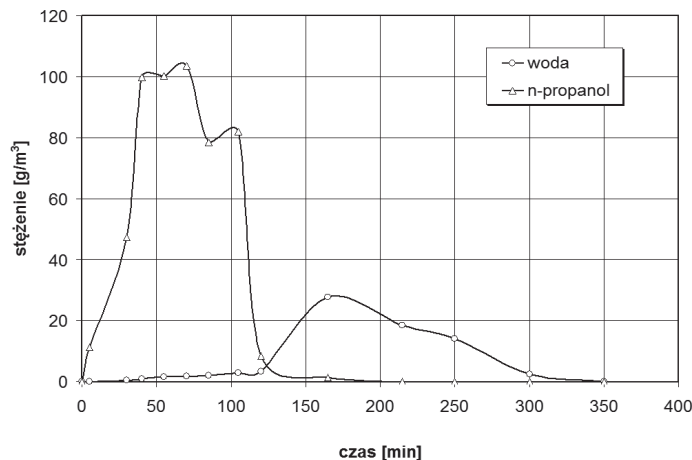
Rys. 1. Krzywe wyjścia temperatury w procesie desorpcji dla mieszaniny etanol – woda (cykl A0)



Rys. 3. Krzywe wyjścia temperatury w procesie desorpcji dla mieszaniny n-propanol – woda (cykl B2)



Rys. 2. Krzywe wyjścia stężenia w procesie desorpcji dla mieszaniny etanol – woda (cykl A0)



Rys. 4. Krzywe wyjścia stężenia w procesie desorpcji dla mieszaniny n-propanol – woda (cykl B2)

organiczny. Zarówno etanol jak i n-propanol praktycznie nie adsorbują się na sitach molekularnych 3A, gdyż mają one wąskie pory (około $3 \cdot 10^{-10}$ m), w których adsorbowane mogą być jedynie cząsteczki wody (około $2,6 \cdot 10^{-10}$ m).

Obecność osuszanych związków organicznych w powietrzu po desorpcji wynika z ich obecności, w postaci cieczy, w przestrzeniach międzyziarnowych oraz w makroporach lepiszcza stosowanego w produkcji granulowanych adsorbentów zeolitowych. Komercyjne adsorbenty formowane są z kryształków zeolitów o średnicy ~ 1 μm z lepiszczem, którym są zazwyczaj różne gatunki glin [1]. Dodatek czynnika wiążącego wynosi około 20%.

Analiza danych zamieszczonych w tab. 1 pokazuje, że dla układu etanol – woda całkowita masa wykroplonej wody jest od 1,8 do 3,4 razy większa od masy wykroplonego etanolu (cykle A0-A4). W przypadku układu n-propanol-woda we wszystkich cyklach adsorpcyjnych (cykle B1-B4) masa wykroplonego z powietrza po desorpcji n-propanolu przewyższa masę wykroplonej wody.

Uzyskane wyniki badań wskazują na konieczność usuwania ze złoża w procesie desorpcji dużych ilości osuszonego związku organicznego. Może to mieć istotny wpływ na koszt regeneracji złoża. Ponadto istotne znaczenie może mieć konieczność usuwania związków organicznych ze skroplin otrzymanych w procesie desorpcji.

Wnioski

Przeprowadzono badania nad regeneracją sit molekularnych 3A stosowanych do osuszania etanolu oraz n-propanolu w układzie adsorpcyjnym TSA. Proces adsorpcji wody prowadzony był z fazy ciekłej. Zastosowana metoda regeneracji złoża pozwala na prowadzenie procesu osuszania w sposób cykliczny.

Wyniki badań wykazały, że podczas desorpcji ze złoża usuwane są (oprócz wody) znaczne ilości osuszonego związku organicznego, co może mieć istotny wpływ na koszt regeneracji.

Oznaczenia

- a_d – dynamiczna pojemność adsorpcyjna złoża w stosunku do wody, [kg/kg]
- C_o – stężenie wody w cieczy na wlocie do złoża, [kg/kg]
- G_c – pozorna gęstość strumienia cieczy w kolumnie adsorpcyjnej, [kg/(m²·s)]
- G_p – pozorna gęstość strumienia powietrza w kolumnie adsorpcyjnej, [kg/(m²·s)]
- m_o – masa skroplin związku organicznego, [g]
- m_w – masa skroplin wody, [g]
- t_d – maksymalna temperatura powietrza na wlocie do złoża w procesie desorpcji, [°C]
- τ_p – czas przebiccia złoża wodą w procesie adsorpcji, [min]

LITERATURA

- [1] M. Simo, S. Sivashanmugam, Ch. J. Brown, V. Hlavacek: Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 9247 (2009).
- [2] B. Sowerby, B.D. Crittenden: Chem. Eng. Res. Des. **69** (A1), 3 (1991).
- [3] S. M. Ben-Shebil: Chem. Eng. J. **74**, 197 (1999).
- [4] A. Lau, B. D. Crittenden, R. W. Field: Sep. Purif. Techn. **35**, 113 (2004).
- [5] M. J. Carmo, M. G. Adeodato, A. M. Moreira, E. J. S. Parente Jr., R. S. Vieira: Adsorption **10**, 211 (2004)
- [6] E. Lalik, R. Mirek, J. Rakoczy, A. Groszek: Catal. Tod. **114**, 242 (2006).
- [7] E. Gabruś, D. Downarowicz: Ochrona powietrza w teorii i praktyce, t. 1, s. 75, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze 2010.