

Krzysztof KUPIEC, Jan RAKOCZY, Monika GWADERA

e-mail: kkupiec@chemia.pk.edu.pl

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

Zmiany temperatury w złożu adsorbentu w początkowych cyklach procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego

Wstęp

Adsorpcja jest procesem szeroko stosowanym m.in. przy zapobieganiu emisji szkodliwych substancji do atmosfery oraz przy produkcji biopaliw. Jest zaliczana do tzw. czystych technologii, mających znaczenie przy realizacji idei zrównoważonego rozwoju.

Istotnym problemem dotyczącym procesów, w których wydzielą się ciepło jest maksymalna temperatura jaka może wystąpić w złożu w trakcie procesu. W przypadku procesów adsorpcyjno-desorpcyjnych zachodzi obawa wystąpienia zapłonu lub zniszczenia struktury adsorbentów. Problem pojawia się w okresie rozruchu instalacji zawierającej świeży ładunek adsorbentu pozbawionego adsorbowanego składnika [1]. W takich warunkach adsorbat jest pochłaniany znacznie intensywniej niż podczas pracy instalacji w warunkach cyklicznego stanu ustalonego. Przy ustalonej pracy cyklicznej adsorbat jest pochłaniany przez złożo niecałkowicie zregenerowane co powoduje, że intensywność usuwania składnika jest umiarkowana. Z tego powodu ilość wydzielanego ciepła jest ograniczona i wzrost temperatury złoża jest stosunkowo niewielki. Natomiast podczas rozruchu chłonność czystego adsorbentu jest duża, co może wywołać ekstremalne przyrosty temperatury. W przypadku stosowania zeolitów jako adsorbentu, wysokie temperatury prowadzą do nieodwracalnego zniszczenia ich struktury. Natomiast w przypadku stosowania adsorbentów węglowych pojawia się niebezpieczeństwo ich zapłonu.

W niniejszej pracy określono wartości maksymalnych temperatur złoża jakie mogą wystąpić w początkowych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych zmienneociśnieniowych. Rozważono proces adsorpcyjnego rozdzielania parowej mieszaniny etanol – woda na zeolitach, stosowany podczas produkcji biopaliw [2–7]. Maksymalne temperatury złoża wyznaczono eksperymentalnie oraz na podstawie obliczeń opartych na modelu matematycznym procesu.

Model matematyczny procesu

Model procesu oparto na następujących założeniach:

- opory przenoszenia masy w fazie gazowej są pomijalnie małe,
- ziarna mają kształt kulisty,
- straty ciśnienia gazu przy przepływie przez złożo adsorbentu są pomijalnie małe,
- cykl składa się z dwóch etapów: adsorpcji prowadzonej pod ciśnieniem P_H i płukania prowadzonego pod ciśnieniem P_L ,
- prędkość przepływu gazu jest niezmienna z położeniem,
- właściwości fizyczne fazy gazowej i stałe oraz parametry kinetyczne procesu są niezależne od temperatury,
- ciepło adsorpcji jest stałe.

Przy założeniach przyjętych powyżej równanie bilansu masy dla wody ma postać [8, 9]:

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \frac{\varepsilon P}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)R}{M_w} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

zaś równanie bilansu ciepła:

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial T}{\partial z} + \left[\frac{\varepsilon P}{T_0} + \frac{c_p \rho_p (1-\varepsilon) R}{C_{mol}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\rho_p (1-\varepsilon) Q_{st} R}{C_{mol} M_w} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4UR}{d_c C_{mol}} (T - T_f) = 0 \quad (2)$$

Równanie równowagi adsorpcyjnej:

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[-b \left(T \ln \frac{P_{sat}}{P y_{mol}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Równanie kinetyki adsorpcji:

$$\frac{d\bar{q}_m}{dt} = (k_s a) (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (4)$$

Warunki początkowe przed rozpoczęciem procesu (cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego) są następujące:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0, \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{mol} = 0, \quad T = T_0 \quad (5)$$

Warunki początkowe dla etapu adsorpcji są określone poprzez koniec etapu płukania:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0, \quad \bar{q}_m = q_m^{purge}(z, t_{purge}) \quad (6)$$

$$y_{mol} = y_{mol}^{purge}(z, t_{purge}), \quad T = T^{purge}(z, t_{purge})$$

Warunki początkowe dla etapu płukania są określone poprzez koniec etapu adsorpcji:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0, \quad \bar{q}_m = q_m^{ads}(z, t_{ads}) \quad (7)$$

$$y_{mol} = y_{mol}^{ads}(z, t_{ads}), \quad T = T^{ads}(z, t_{ads})$$

Warunki brzegowe dla etapu adsorpcji są określone poprzez wartości dotyczące zasilania układu adsorpcyjno-desorpcyjnego:

$$z = 0, \quad t \geq 0, \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad T = T_0 \quad (8)$$

Warunki brzegowe dla etapu płukania są określone poprzez wartości na wylocie z kolumny, w której zachodzi adsorpcja

$$z = L, \quad t \geq 0, \quad y_{mol} = y_{mol}^{ads}(L, t), \quad T = T^{ads}(L, t) \quad (9)$$

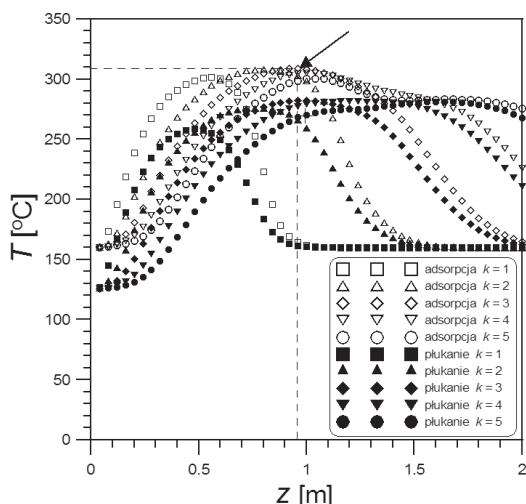
Wartości prędkości przepływu fazy gazowej oraz ciśnienia są stałe w trakcie trwania poszczególnych etapów i wynoszą dla adsorpcji: $u = u_0$, $P = P_H$, zaś dla płukania: $u = u_1$, $P = P_L$. Poszczególne symbole oznaczają: c_p – ciepło właściwe ziaren adsorbentu, C_{mol} – ciepło molowe fazy gazowej, $k_s a$ – współczynnik wnikania masy w ziarnie, U – współczynnik przenikania ciepła pomiędzy złożem a otoczeniem, L – wysokość złoża, M_w – masa molowa wody, P_{sat} – ciśnienie nasyconej pary wodnej, P – ciśnienie ogólne, \bar{q}_m – zawartość wody w ziarnach [kg/kg], Q_{st} – izosteryczne ciepło adsorpcji, t – czas, $t_{ads} = t_{purge}$ – czas trwania półcyklu, T – temperatura [K], u – prędkość pozorna gazu, y_{mol} – udział molowy składnika w fazie gazowej, z – współrzędna położenia w złożu, ε – porowatość złoża, ρ_p – gęstość pozorna ziaren, d_c – średnica złoża. Indeksy: 0 – wlot w etapie adsorpcji, H , L – wysoka i niska wartość ciśnienia, ads – adsorpcja, $purge$ – płukanie.

Wyniki obliczeń

Na rys. 1 przedstawiono profile temperatur w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji oraz płukania dla pięciu początkowych cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych. Zauważalny jest znaczny wzrost temperatury złoża w niewielkiej odległości od wlotu do złoża. Dla warunków jakie stosowano przy symulacji (Tab. 1) ten wzrost temperatury jest największy po adsorpcji w trzecim cyklu i występuje w odległości ok. 0,94 m od wlotu surowca. Maksymalna temperatura wynosi 308,7°C, a więc przyrost w stosunku do temperatury wlotowej wynosi prawie 150°C. W trakcie początkowych cykli temperatura złoża osiąga zatem lokalnie wysokie wartości. W etapach płukania, w początkowych cyklach temperatury są niższe niż podczas adsorpcji i nie przekraczają 280°C.

Tab. 1. Parametry przy symulacji procesu dla warunków produkcyjnych

y_{mol0}	0,300	Q_{st}	51900 J/mol
T_0	433 K	P_H	0,3 MPa
d_c	1 m	P_L	0,03 MPa
L	4 m	U	0,3 W/(m ² ·K)
\dot{m}_0	0,288 kg/s	T_f	293 K

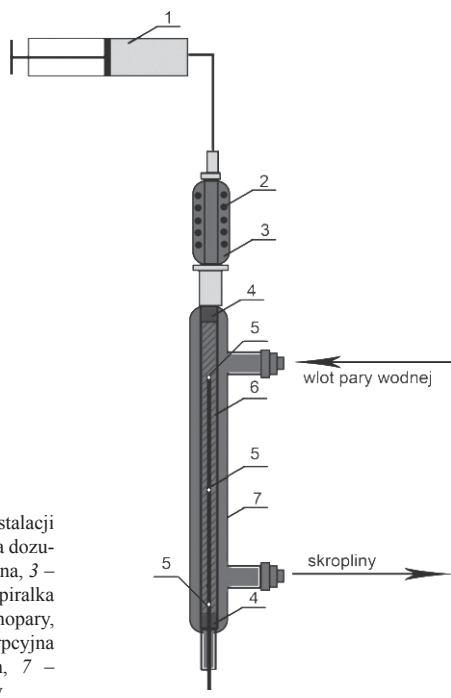


Rys. 1. Profile temperatur w początkowych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych (k – numer cyklu)

Część doświadczalna

W celu weryfikacji modelu matematycznego, który zastosowano do wyznaczania maksymalnej temperatury złoża, przeprowadzono pomiary temperatur na stanowisku laboratoryjnym. Zmierzone temperatury porównywano z wartościami wyznaczonymi na podstawie modelu procesu. Pomiary przeprowadzono dla etapu adsorpcji na świeżym adsorbencie w kolumnie laboratoryjnej, przy stałej temperaturze ścianki aparatu. Taki proces opisano modelem przedstawionym wcześniej, przy czym w równaniu (2) zamiast współczynnika U wprowadzono współczynnik wnikania ciepła pomiędzy złożem a ścianą h , zaś zamiast temperatury otoczenia T_f wprowadzono temperaturę ścianki T_w . Ponadto w modelu nie wykorzystywano warunków dla płukania (7) i (9).

Badania przeprowadzono w instalacji przedstawionej na rys. 2. Do kolumny adsorpcyjnej wypełnionej adsorbentem zeolitytowym wprowadzono trzy termopary odległe od wlotu do złoża odpowiednio o 45, 162 i 282 mm. Do płaszcza kolumny doprowadzano parę wodną. Surowiec w postaci wodnego roztworu etanolu był podawany od góry kolumny. Przed wlotem do kolumny surowiec był całkowicie odparowywany w odparowywaczu – 3. Od dołu kolumny odbierano pary odwodnionego etanolu.

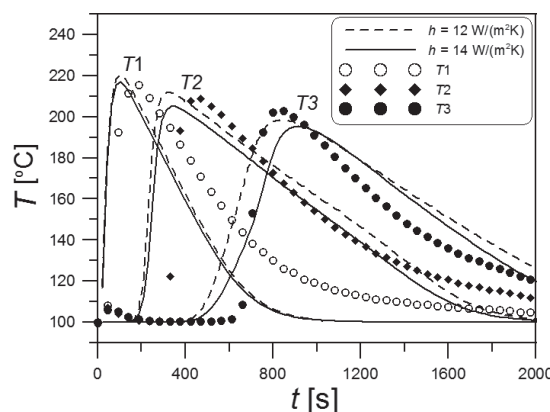


Rys. 2. Schemat instalacji badawczej. 1 – pompa dozująca, 2 – spirala grzejna, 3 – odparowywacz, 4 – spiralka metalowa, 5 – termopary, 6 – kolumna adsorpcyjna wypełniona zeolitem, 7 – płaszcz grzejny

Tab. 2. Parametry procesu w warunkach laboratoryjnych

Parametr	Wartość	Parametr	Wartość
y_{mol0}	0,554	Q_{st}	51900 J/mol
T_0	373 K	P_H	0,1 MPa
d_c	0,0137 m	h	12-14 W/(m ² ·K)
L	0,33 m	T_w	373 K
\dot{m}_0	0,0123 g/s		

Wyniki pomiarów i obliczeń przedstawiono na rys. 3. Wartości doświadczalne oznaczono symbolami, zaś wartości obliczeniowe – liniami ciągłymi. Wartości obliczeniowe wyznaczono dla dwóch wartości współczynnika wnikania ciepła h . Zgodność wartości obliczeniowych z doświadczalnymi jest dobra, szczególnie w zakresie wznoszących części krzywych. Zatem maksymalne temperatury osiągane w złożu można dobrze ocenić na podstawie przedstawionego modelu.



Rys. 3. Porównanie wartości doświadczalnych z obliczeniowymi

Wnioski

1. W procesie odwadniania etanolu, w początkowych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych prowadzonych na świeżym ładunku adsorbentu osiągane są wysokie temperatury mogące doprowadzić do zniszczenia adsorbentu zeolitowego.
2. Przy pracy ze świeżym adsorbentem w początkowych cyklach należy stosować zasilanie etanolem o jak najmniejszej zawartości wody np. mieszając surowiec z odwodnionym produktem.
3. Wartości temperatur otrzymane na podstawie przedstawionego modelu matematycznego są w dobrej zgodności z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie.
4. Faktycznie osiągane temperatury maksymalne mogą być nieco wyższe od obliczeniowych ponieważ w modelu nie uwzględniono zmian temperatury w obrębie ziarna adsorbentu. Takie uproszczenie powoduje uśrednienie temperatury ziarna, uniemożliwiające wyznaczenie temperatury w środku ziarna, która jest wyższa od temperatury średniej.

LITERATURA

[1] M. Simo, C. J. Brown, V. Hlavacek: *Computers and Chemical Engineering*, **32**, 1635 (2008).
 [2] M. Simo, S. Sivashanmugam, C. J. Brown, V. Hlavacek: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9247 (2009).
 [3] R. Sims, M. Taylor, J. Saddler, W. Mabey: *From 1st to 2nd Generations Biofuel Technologies - an Overview of Current Industry and RD&D Activities*, International Energy Agency, 2008
 [4] H. Chang, X-G. Yuan, H. Tian, A-W. Zeng: *Chemical Eng. Technol.* **29**, 454 (2009).
 [5] H. Chang, X-G. Yuan, H. Tian, A-W. Zeng: *Chemical Eng. Process.* **45**, 747 (2006).
 [6] S. Al-Asheh, F. Banat, N. Al-Lagtah: *Trans IChemE, Part A, Chem. Eng. Res. Design*, **82**, 855 (2004).
 [7] M. Gwadera, A. Kubala, K. Kupiec: *Inż. Ap. Chem.* **49**, nr 1, 49, (2010).
 [8] K. Kupiec, J. Rakoczy, E. Lalik: *Chemical Eng. Process.: Process Intensification*, **48**, 1199 (2009).
 [9] K. Kupiec, J. Rakoczy, Ł. Zieliński, A. Georgiou: *Adsorption Sci. Technol.* **26**, 209 (2008).