

Karol POKOMEDA, Anna DAWIEC, Daria PODSTAWCZYK, Anna WITEK-KROWIAK, Szymon MODELSKI, Zygmunt SADOWSKI

e-mail: karol.pokomeda@pwr.wroc.pl

Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wrocław

Modelowanie matematyczne procesu perwaporacji roztworu woda-etanol z wykorzystaniem metod CFD oraz teorii Flory-Hugginsa

Wstęp

Rozdział mieszaniny woda-etanol jest jednym z najważniejszych procesów inżynierii chemicznej. Z historycznego punktu widzenia proces ten jest ściśle związany z produkcją napojów alkoholowych, jednakże obecnie ma on o wiele szersze znaczenie. Etanol jest jednym z najpopularniejszych rozpuszczalników organicznych, bardzo szeroko stosuje się go w farmacji, syntezie chemicznej, w medycynie i preparatyce biotechnologicznej do odkażania środowiska pracy. Ponadto coraz większe znaczenie ma wykorzystanie etanolu jako alternatywy dla paliw kopalnych [Haelssig i in., 2011]. Problem rozdziału wspomnianej mieszaniny jest także związany z produkcją napojów bezalkoholowych opartych na winie, czy piwie [Gomez-Plaza i in., 1999].

Tradycyjnie proces rozdziału mieszaniny woda-etanol przeprowadza się za pomocą rektyfikacji. Niestety pomimo wielu zalet, niektóre cechy tego procesu sprawiają, że nie można go z powodzeniem zastosować w każdym rozpatrywanym przypadku. Najważniejszym z ograniczeń rektyfikacji jest istnienie azeotropu woda-etanol o zawartości 95,6% mas. etanolu [Griswold i in., 1943]. Innym problemem związanym z rektyfikacją jest wysoka temperatura procesu. Niektóre spośród rozdzielanych układów, jak na przykład wino, piwo, czy ekstrakty ziołowe, zawierają substancje, które mogą ulegać rozkładowi już w temperaturze 40°C, czyli znacznie niższej, niż temperatura charakterystyczna dla rektyfikacji [Gomez-Plaza i in., 1999].

Perwaporacja jest jednym z procesów proponowanych jako alternatywa, bądź uzupełnienie dla rektyfikacji. Jest to dyfuzyjny proces membranowy, w którym składniki rozdzielanego roztworu są selektywnie sorbowane w materiale membrany, a następnie z prędkością charakterystyczną dla składnika dyfundują w warstwie aktywnej membrany, co dodatkowo wpływa na całkowitą selektywność procesu. Jednak pomimo licznych zalet perwaporacja niechętnie jest wykorzystywana przez projektantów, a jednym z powodów jest niedostateczny opis matematyczny procesu.

W niniejszej pracy podjęto zatem próby poprawienia stosowalności perwaporacji. Głównym celem pracy było wyznaczenie parametrów modelu opisującego transport składników w procesie perwaporacji.

Perwaporacja

Spośród wielu modeli stosowanych w opisie matematycznym perwaporacji największym powodzeniem cieszy się rozpuszczalnościowo-dyfuzyjny model transportu masy [Raisi i in., 2008]. Zgodnie z nim w perwaporacji można wyróżnić 6 etapów transportu masy:

1. transport składnika w fazie ciekłej;
2. sorpcja składnika w materiale membrany;
3. dyfuzja składnika w materiale membrany;
4. desorpcja oraz równoczesne odparowanie składnika po stronie membrany;
5. transport permeatu w kanalikach suportu;
6. transport składnika w rdzeniu permeatu.

Każdy z tych etapów może wpływać zarówno na selektywność jak i wydajność procesu, jednakże liczne badania wykazały, że kluczowy wpływ mają etapy 2. oraz 3., czyli sorpcja i dyfuzja składników w warstwie aktywnej membrany.

Do opisu sorpcji zwyczajowo stosowane są równania empiryczne, jak na przykład izoterma adsorpcji Langmuira, Freundlicha, czy Tiomkina. Jednakże ze względu na to, że większość membran stosowanych w perwaporacji są to membrany polimerowe, możliwe stało się zastosowanie

równań opartych na teorii Flory-Hugginsa, opisującej rozpuszczalność polimerów [Mulder i Smolders, 1984].

Metody i środki

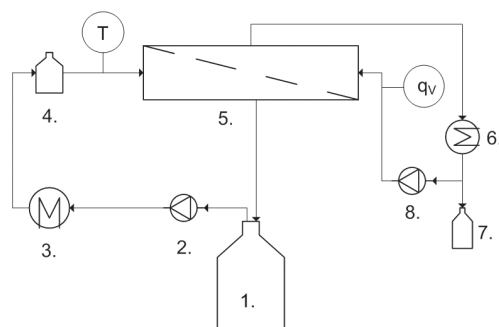
Aby wyznaczyć parametry modelu opisującego transport składników w procesie perwaporacji wykonano dwa rodzaje eksperymentów: sorpcję składników w membranie polimerowej oraz perwaporację modelowych roztworów woda-etanol o stężeniu etanolu w zakresie 0÷15% masowych. W eksperymentach wykorzystano 99,8% etanol (cz.d.a., POCh S.A.), wodę destylowaną oraz membrany hydrofobowe Pervap 4060® firmy Sulzer [Witek-Krowiak i in., 2012]. Aktywności składników w roztworze wodnym, gęstość czystych składników oraz lepkość roztworów i współczynnik dyfuzji składnika w roztworze wodnym zostały obliczone za pomocą programu Aspen Plus. Gęstość membrany obliczono z korelacji dostępnej w literaturze [Kuo, 1999].

Sorpcja

W celu wyznaczenia parametrów sorpcyjnych wody oraz etanolu, fragmenty PDMS o znanych masach (ok. 0,5 g zważone z dokładnością do 0,1 mg) zanurzono w czystych substancjach, a następnie w ustalonej temperaturze przechowywano przez okres 4 dni, aż do ustalenia masy. Następnie fragmenty membrany wyjęto z cieczy, osuszono z wilgoci powierzchniowej ręcznikami papierowymi i ponownie zważono.

Perwaporacja

Aby wyznaczyć parametry opisujące proces dyfuzji składników w warstwie aktywnej membrany wykonano szereg eksperymentów dla różnych temperatur oraz stężeń etanolu w surowcu. W tym celu wykorzystano instalację o działaniu okresowym (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej; 1 – zbiornik surowca, 2 – pompa do cieczy, 3 – termostat, 4 – zbiornik bo pobierania próbek, 5 – moduł membranowy, 6 – chłodnica, 7 – zbiornik odbierania permeatu, 8 – pompa próżniowa, T – termometr, q_v – rotametr

Wyniki badań i ich analiza

Udziały masowe czystych składników w materiale membrany obliczone na podstawie eksperymentów z sorpcją przeliczono na udziały objętościowe przyjmując addytywność objętości.

Współczynniki oddziaływań składnik-polimer obliczono korzystając ze wzoru [Mulder i Smolders, 1984]:

$$\chi_{sp} = \frac{\ln(1 - \phi_p) + \phi_p}{\phi_p^2} \quad (1)$$

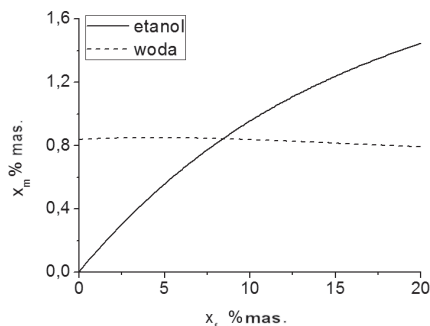
gdzie:

ϕ_p – ułamek objętościowy polimeru

Współczynniki oddziaływań składnik-składnik obliczono z zależności Raisi i in. [2008]:

$$\chi_{ij} = \frac{1}{x_i u_j} \left[x_i \ln \left(\frac{x_i}{u_i} \right) + x_j \ln \left(\frac{x_j}{u_j} \right) + \frac{\Delta G^E}{RT} \right] \quad (2)$$

gdzie:

 x_i – zredukowany udział molowy i -tego składnika u_i – zredukowany udział objętościowy i -tego składnika ΔG^E – nadmiarowa entalpia swobodna [Mulder i Smolders, 1984]**Równowagowe składy roztworu i sorbentu** wyznaczone za pomocą powyższych równań przedstawiono na rys. 2.

Rys. 2. Procent masowy składników w polimerze w funkcji składu surowca dla temperatury 50°C

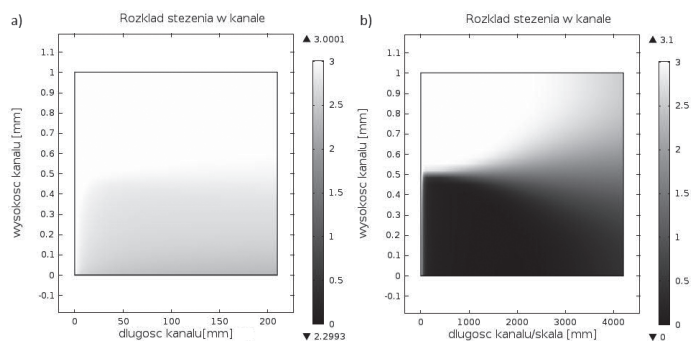
Strumień całkowity permeatu oraz strumienie cząstkowe dla wody i etanolu wyznaczono w eksperymentach z perwaporacją.**Współczynniki dyfuzji etanol-polimer** obliczono na podstawie wyników eksperymentów przy założeniu, że w warunkach procesu na granicy faz ciecz-membrana panują warunki zbliżone do równowagowych [Raisi i in., 2008]. Ponieważ są to wstępne próby modelowania procesu, do opisu dyfuzji wykorzystano najprostszy z dostępnych modeli, a mianowicie I prawo Ficka:

$$J_i = D_{ip} \frac{\Delta C_i}{s} \quad (3)$$

gdzie:

 J_i – gęstość strumienia cząstkowego i -tego składnika [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$] D_{ip} – współczynnik dyfuzji składnika w membranie [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$] ΔC_i – spadek stężenia i -tego składnika wzdłuż przekroju membrany [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] s – grubość warstwy aktywnej membrany [m]W badanym zakresie stężeń strumień wody zmienił się nieznacznie. Dlatego też w dalszych obliczeniach przyjęto, że strumień wody jest stały i nie zależy od składu surowca. Zarówno strumień wody, jak i współczynnik dyfuzji etanol – PDMS zależały od temperatury zgodnie z równaniem Arrheniusa ($R^2 = 0,98$).**Obliczenia symulacyjne.** Otrzymane parametry opisujące transport masy w perwaporacji wprowadzono do programu *Comsol*. Symulacje w programie przeprowadzono dla stężenia początkowego równego 3 mol/dm^3 (~14,6% mas.) oraz temperatury 50°C. Przyjęto prędkość przepływu równą 0,1 m/s oraz 1,0 m/s. Obliczenia wykonano dla modułu o wymiarach 21 mm × 21 mm × 1 mm, a następnie dwa pierwsze wymiary przeskalowano zwiększając ich długość 10-krotnie, tak, aby rozmiary modułu zgadzały się z pojedynczą celką modułu perwaporacyjnego firmy *Sulzer*.

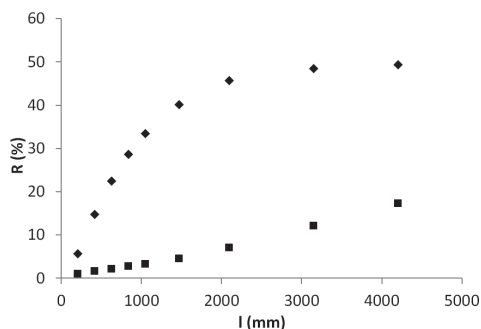
Aby wyznaczyć optymalne wymiary pojedynczej celki na osi równoległej do kierunku przepływu płynu zastosowano wartości skali w zakresie od 10 do 200. Rys. 3 przedstawia pola stężeń w przekroju poprzecznym modułu dla długości modułu równej 21 cm (Rys. 3a) oraz 420 cm (Rys. 3b) dla prędkości przepływu równej 0,1 m/s. Dla obu tych



Rys. 3. Pola stężeń w przekroju poprzecznym modułu dla przepływu 0,1 m/s dla długości kanału równej 210 mm (a) oraz 4200 mm (b)

przypadków zaobserwowano zjawisko polaryzacji stężeniowej. Jest to szczególnie widoczne w przypadku celki o długości 420 cm (Rys. 3b).

Wykres widoczny na rys. 4. przedstawia zależność pomiędzy długością celki modułu membranowego, a procentową ilością usuniętego z roztworu etanolu dla dwóch rozważanych prędkości przepływu surowca. Wyraźnie widać, że dla prędkości 0,1 m/s, dla modułów o długości do ok 1000 mm stopień usunięcia etanolu rośnie liniowo wraz z długością modułu, podczas gdy dla wyższych długości wartości dąży asymptotycznie do wartości ok. 50%. Dla prędkości przepływu równej 1,0 m/s stopień separacji rośnie liniowo ze wzrostem długości modułu co świadczy o braku zjawiska polaryzacji stężeniowej. Ponadto, otrzymane stopnie separacji są znacznie niższe niż te obserwowane dla prędkości przepływu surowca równej 0,1 m/s. Na tej podstawie można wywnioskować, że opór transportu po stronie cieczy jest pomijalny i korzystniej jest przeprowadzać proces dla mniejszych prędkości przepływu. Wyjątkiem jest wystąpienie polaryzacji stężeniowej przy niewielkich przepływach i dużych rozmiarach modułów.



Rys. 4. Zależność stopnia separacji etanolu w retencji od długości celki modułu dla przepływu 0,1 m/s (●) i 1,0 m/s (■)

Podsumowanie i wnioski

Zastosowanie modelu transportu opartego na teorii *Flory-Hugginsa* oraz prawie *Ficka* pozwoliło opisać proces perwaporacji z dużą dokładnością.Jedynie współczynnik dyfuzji wody w membranie wykazywał duże odstępstwa od prawa *Ficka*, jednakże ze względu na niewielką zmienność strumienia wody w funkcji składu surowca, możliwe było założenie stałej wartości strumienia wody w badanym zakresie stężeń. Odstępstwo to może być spowodowane zarówno specyficznym charakterem dyfuzji składników w materiale, jak i pominięciem w modelowaniu wpływu obecności etanolu na dyfuzję wody w membranie.

Zastosowanie metod CFD pozwoliło potwierdzić założenie, że w przypadku komercyjnie stosowanych modułów membranowych opór transportu masy po stronie cieczy jest pomijalny. Jednakże przy projektowaniu modułów o nietypowej geometrii należy zwrócić uwagę na ten aspekt.

LITERATURA

- Gomez-Plaza E., Lopez-Nicolas J.M., Lopez-Roca J.M., Martinez-Cutillas A., 1999. Dealcoholization of wine. Behaviour of the aroma components during the process. *LWT – Food Science and Technology*, **32**, 384-386. DOI: 10.1006/fstl.1999.0565
- Griswold J., Haney J.D., Klein V.A., 1943. Ethanol-water system. vapor-liquid properties at high pressures. *Ind. Eng. Chem.*, **35**, nr 6, 701-704. DOI: 10.1021/ie50402a015
- Haelsig J.B., Tremblay A.T., Thibault J., Huang X.M., 2011. Membrane dephlegmation: A hybrid membrane separation process for efficient ethanol recovery. *J. Membrane Science*, **381**, 226-236. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.07.035
- Kuo A.C.M., 1999. Poly(dimethylsiloxane) *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, Oxford
- Mulder M.H.V., Smolders C.A., 1984. On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. I. Calculations of concentration profiles. *J. Membrane Science*, **17**, 289-307. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)83220-2
- Raisi A., Arjoulia A., Kaghazchi T., 2008. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice. *J. Membrane Sci.*, **322**, 339-348. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.06.001
- Witek-Krowiak A., Podstawczyk D., Dawiec A., 2012. Pervaporative membranes for separation of aroma compounds from aqueous solutions Int. Conf. on Environment, Chemistry and Biology. Hong-Kong, PRC, 29-30 December 2012 [w:] *Int. Proc. Chem. Biol. Env. Eng.*, **49**, 110-113. DOI: 10.7763/IPCBEE