

Krzysztof KUPIEC, Jan RAKOCZY, Tadeusz KOMOROWICZ, Barbara LARWA

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

Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Efekty termiczne przy adsorpcyjnym usuwaniu wody z roztworów etanolu

Wprowadzenie

Podczas adsorpcji wydzielana jest ciepło. W procesie cyklicznym adsorpcja – desorpcja czas trwania poszczególnych etapów jest, na ogół, jednakowy. Powoduje to, że w początkowych cyklach (prowadzonych na świeżym adsorbencie) złoża w etapie desorpcji jest tylko w niewielkim stopniu regenerowane. Zatem w początkowych cyklach w etapach adsorpcji złoża pochłania więcej składnika adsorpcyjnie czynnego niż traci w etapach regeneracji. Dopiero po pewnej liczbie cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych osiągany jest cykliczny stan ustalony. Przed osiągnięciem tego stanu, a szczególnie w kilku lub kilkunastu początkowych cyklach, temperatura złoża w etapie adsorpcji silnie wzrasta, natomiast w etapach desorpcji maleje w ograniczonym stopniu. Może to prowadzić do silnego lokalnego przegrzania ziaren (złoża) adsorbentu. Wysokie temperatury złoża są bardzo niekorzystne np. ze względu na możliwość zniszczenia struktury atomowej zeolitu prowadzącej do utraty właściwości adsorpcyjnych.

W praktyce ruchowej, podczas pracy na świeżym adsorbencie kolumna jest początkowo zasilana surowcem o niewielkiej zawartości składnika ażeby zmniejszyć efekt wzrostu temperatury złoża. Dopiero po pewnym czasie zawartość składnika w surowcu jest stopniowo zwiększana aż do osiągnięcia wartości docelowej.

Aby przewidzieć maksymalne wartości temperatur, jakie mogą zostać osiągnięte podczas cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych prowadzonych na świeżym adsorbencie, dogodnie jest przeprowadzenie symulacji procesu opartej na modelu matematycznym. Taki model powinien być jednak sprawdzony pod kątem jego zgodności z rzeczywistością.

Powstawanie gorących miejsc w złożu zeolitowym opisano w literaturze [Simo i in., 2008; Simo i in., 2009]. Rozważono proces adsorpcji wody z parowych mieszanin z etanolem. Przeprowadzono obliczenia numeryczne z których wynika, że temperatura złoża może osiągnąć wartości ok. 300°C. Te gorące strefy zanikają podczas przesuwania się ku wylotowi złoża.

Maksymalna temperatura jaką osiąga złoża w etapie adsorpcji zależy od kilku czynników. Są to m.in. zawartość adsorbowanego składnika w surowcu, natężenie przepływu fazy gazowej oraz zawartość adsorbowanego składnika w ziarnach na początku etapu adsorpcji. Wpływ tego ostatniego parametru jest bardzo istotny co wykazano eksperymentalnie i obliczeniowo w niniejszej pracy.

Celem pracy jest przedstawienie wyników badań przebiegów temperatury złoża przy odwadnianiu etanolu na złożu zeolitowym w warunkach laboratoryjnych i porównanie ich z wartościami wyznaczonymi na podstawie modelu matematycznego procesu.

Maksymalny przyrost temperatury złoża

Maksymalny przyrost temperatury złoża można oszacować na podstawie uproszczonego modelu opartego na następujących założeniach: stężenie składnika w fazie gazowej jest niewielkie, adsorpcja jest adiabatyka i równowagowa, izoterma adsorpcji jest prostokątna a temperatury ziaren i gazu są identyczne.

W przedziale czasu Δt ze strumieniem surowca o natężeniu przepływu \dot{m}_s i udziale masowym składnika y_0 do złoża dopływa składnik w ilości:

$$m_w = \dot{m}_s y_0 \Delta t \quad (1)$$

Zakłada się, że ta ilość składnika zostaje w całości zaadsorbowana. Początkowa zawartość składnika w ziarnach wynosi q_{mi} , zaś zawartość równowagowa q_{m0} . Stąd wynika masa nasyconych ziaren:

$$m_p = \frac{m_w}{q_{m0} - q_{mi}} \quad (2)$$

Ponieważ ilość ciepła wydzielonego w wyniku adsorpcji wynosi $m_w \cdot Q$, ilość ciepła przekazanego ziarnom: $m_p c_p \cdot \Delta T$, zaś ilość ciepła przekazanego fazie gazowej $\dot{m}_s \Delta t c_g \cdot \Delta T$, a więc równanie bilansu ciepła ma postać:

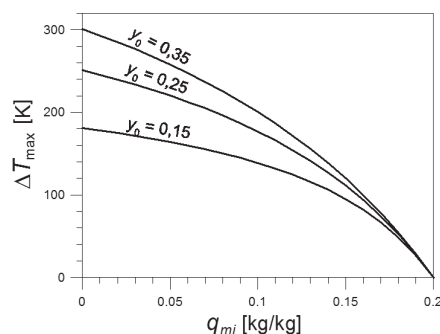
$$m_w Q = m_p c_p \Delta T + \dot{m}_s \Delta t c_g \Delta T \quad (3)$$

Zatem maksymalny przyrost temperatury złoża wynosi:

$$\Delta T = \Delta T_{\max} = \frac{Q}{\frac{c_p}{q_{m0} - q_{mi}} + \frac{c_g}{y_0}} \quad (4)$$

Przeprowadzono obliczenia maksymalnego przyrostu temperatury złoża dla adsorpcji wody na zeolitach. Przyjęto, że ciepło adsorpcji wody na zeolitach wynosi $Q = 2880000$ J/kg, ciepło właściwe zeolitu $c_p = 960$ J/(kg·K), ciepło właściwe gazu $c_g = 1670$ J/(kg·K). Równowagową zawartość wody w ziarnach przyjęto jako niezależną od zawartości składnika w fazie gazowej, zgodnie z założeniem o izoterma prostokątnej; dla adsorpcji wody na zeolitach typową wartością jest $q_{m0} = 0,2$ kg/kg.

Na rys. 1 przedstawiono wyniki obliczeń. Jak widać przyrosty temperatury są znaczne i silnie maleją ze wzrostem początkowej zawartości wody w ziarnach. Przykładowo dla $y_0 = 0,35$ i ziaren pozbawionych początkowo wody ($q_{mi} = 0$) maksymalny przyrost temperatury wynosi 300 K, natomiast dla ziaren nasyconych wodą w 50% ($q_{mi} = 0,1$ kg/kg) maksymalny przyrost temperatury wynosi już tylko ok. 200 K. Do wyznaczonych wartości ΔT_{\max} należy jednak podchodzić z rezerwą, ponieważ odpowiadają one wyidealizowanym warunkom; ponadto dotyczą tylko początkowej fazy procesu. W rzeczywistości przyrosty temperatur są mniejsze.



Rys. 1. Maksymalne przyrosty temperatury złoża otrzymane z zależności (4)

Badania doświadczalne i model matematyczny

Opis instalacji doświadczalnej

Badania odwadniania etanolu przeprowadzono w instalacji doświadczalnej [Kupiec i in., 2009, Kupiec i in., 2011]. Głównym elementem instalacji była kolumna adsorpcyjna o średnicy 13,6 mm wypełniona ziarnami adsorbentu zeolitowego do wysokości 330 mm. Do kolumny wprowadzono od dołu 3 termopary. Termopara umieszczona w pobliżu wlotu surowca pokazywała najwyższe temperatury osiągane w kolumnie. Do płaszczka kolumny doprowadzono parę wodną pod ciśnieniem atmosferycznym. Jako surowiec stosowano roztwór etanolu zawierający 33,8% masowego wody. Surowiec był podawany od góry za pomocą pompki strzykawkowej z natężeniem przepływu 50 cm³/h. Przed wlotem do kolumny surowiec był całkowicie odparowywany w parowniku. W trakcie przebiegu procesu wyznaczano czasowe przebiegi temperatury złoża.

Sposób prowadzenia pomiarów

Przeprowadzono 4 serie badań. W poszczególnych seriach stosowano różne początkowe zawartości wody w ziarnach adsorbentu, które uprzed-

nio poddawano kontrolowanemu nasycaniu parą wodną. Początkowe zawartości wody w ziarnach były w poszczególnych seriach następujące: $q_{mi} = 0$ kg/kg; $q_{mi} = 0,010$ kg/kg; $q_{mi} = 0,032$ kg/kg; $q_{mi} = 0,100$ kg/kg. We wszystkich seriach pomiarowych temperatura procesu wynosiła 100°C .

Model matematyczny

Model procesu opiera się na następujących założeniach:

- Mieszanina składa się ze składnika inercyjnego (etanol) i składnika adsorpcyjnie czynnego (wody),
- Mieszanina podlega prawom gazu doskonałego,
- Faza gazowa przepływa zgodnie z modelem przepływu tłokowego,
- Właściwości fizyczne fazy stałej i gazowej nie zależą od temperatury,
- Temperatury fazy gazowej i ziaren adsorbentu są równe w danym przekroju poprzecznym złoża,
- Opór zewnętrzny wnikanania masy można pominąć,
- Szybkość przenoszenia masy można opisać równaniem LDF,
- Spadek ciśnienia gazu jest niewielki,
- Ciepło adsorpcji jest stałe.

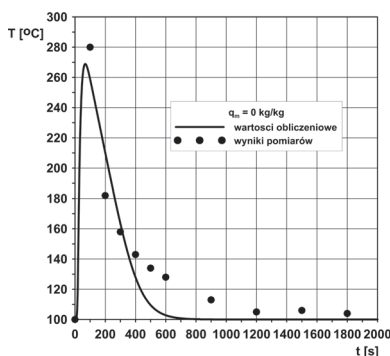
Równania modelu matematycznego oraz zastosowane warunki początkowe i brzegowe przedstawiono w innej pracy autorów [Kupiec i in., 2011].

Omówienie otrzymanych wyników

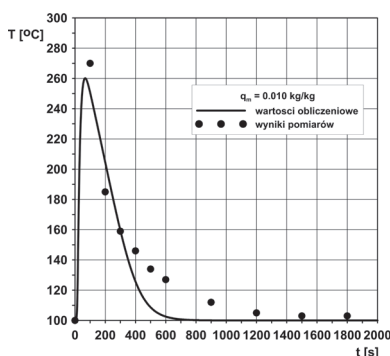
Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla następujących parametrów procesu:

- Parametry równowagi opisanej równaniem D-R:
- $q_{ms} = 0,200$ kg/kg, $b = 1,4 \cdot 10^7$ K^{-2} ,
- Gęstość ziaren $\rho_p = 1190$ kg/m^3 ,
- Ciepło właściwe ziaren $c_p = 960$ $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$,
- Ciepło adsorpcji $Q_{st} = 2880000$ J/kg ,
- Współczynnik przenikania ciepła $U = 5$ $\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$,
- Średnica złoża $d_c = 0,0136$ m,
- Temperatura na wlocie $T_0 = 373$ K,
- Temperatura ściany $T_w = 373$ K,
- Ciśnienie ogólne $P = 10^5$ Pa,
- Długość złoża $L = 0,330$ m.

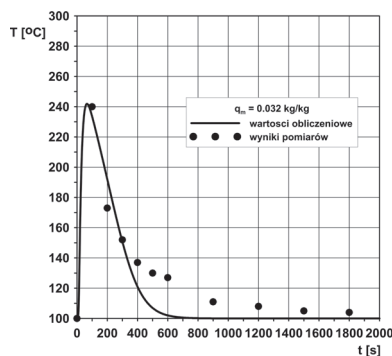
Wyniki pomiarów (punkty) wraz z wartościami obliczeniowymi wynikającymi z rozwiązania równań modelu matematycznego (linie ciągłe) przedstawiono na rys. 2–5.



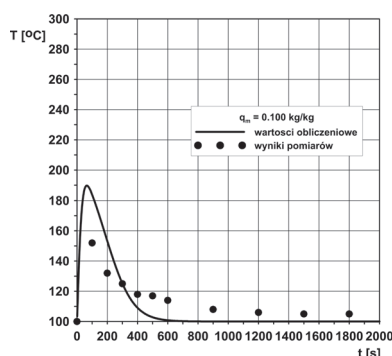
Rys. 2. Wyniki pomiarów temperatury złoża wraz z wartościami obliczeniowymi. Seria 1: Początkowa zawartość wody w ziarnach $q_{mi} = 0$ kg/kg



Rys. 3. Wyniki pomiarów temperatury złoża wraz z wartościami obliczeniowymi. Seria 2: Początkowa zawartość wody w ziarnach $q_{mi} = 0,010$ kg/kg



Rys. 4. Wyniki pomiarów temperatury złoża wraz z wartościami obliczeniowymi. Seria 3: Początkowa zawartość wody w ziarnach $q_{mi} = 0,032$ kg/kg



Rys. 5. Wyniki pomiarów temperatury złoża wraz z wartościami obliczeniowymi. Seria 4: Początkowa zawartość wody w ziarnach $q_{mi} = 0,100$ kg/kg

Wszystkie czasowe przebiegi temperatury przedstawione na rys. 2–5 mają podobny kształt. Temperatura złoża początkowo wzrasta, osiąga maksimum, a następnie maleje. Maksymalne przyrosty temperatury zależą od początkowej zawartości wody w ziarnach: im mniej jest wody w ziarnach przed rozpoczęciem procesu, tym osiągane są wyższe temperatury.

Zgodność między przebiegami doświadczalnymi i obliczeniowymi jest dość dobra, szczególnie dotyczy to maksymalnych wartości temperatur.

Wnioski

Dla stosowanej temperatury wlotowej gazu 100°C osiągnęto temperatury maksymalne w granicach od 152 do 280°C . Różnica między wartościami temperatur maksymalnych otrzymanych doświadczalnie i obliczeniowo jest niewielka.

Początkowa zawartość wody w ziarnach adsorbentu ma silny wpływ na intensywność przebiegu procesu. Gdy ziarna przed rozpoczęciem procesu adsorpcji zawierają wodę, to siła napędowa przenoszenia masy jest mniejsza niż w przypadku gdy ziarna są pozbawione wody. Zmniejszenie intensywności procesu oznacza pogorszenie efektu odwadniania i zmniejszenie efektów termicznych (przyrostów temperatury). Jednak z drugiej strony ziarna początkowo zawierające pewną ilość wody mogą zmniejszyć ryzyko ewentualnego nadmiernego wzrostu temperatury złoża w początkowych cyklach.

Stosowane w badaniach zawartości wody w surowcu były większe od wartości spotykanych w instalacjach przemysłowych. Wynikało to stąd, że dla małych zawartości wody w surowcu i dużych początkowych zawartości wody w ziarnach efekty termiczne były niewielkie i trudne do interpretacji.

LITERATURA

- Kupiec K., Rakoczy J., Lalik E., 2009. Modeling of PSA separation process including friction pressure drop in adsorbent bed. *Chem. Eng. Proc., Process Intensification*, **48**, 1199-1211. DOI: 10.1016/j.cep.2009.04.009
- Kupiec K., Rakoczy J., Gwadera M., 2011. Zmiany temperatury w złożu adsorbentu w początkowych cyklach procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego, *Inż. Ap. Chem.*, **50**, nr 5, 64-65
- Simo M., Brown C.J., Hlavacek V., 2008. Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process. *Computers and Chemical Engineering*, **32**, 1635-1649. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2007.07.011
- Simo M., Sivashanmugam S., Brown C.J., Hlavacek V., 2009. Adsorption/desorption of water and ethanol on 3A zeolite in near-adiabatic fixed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9247-9260. DOI: 10.1021/ie900446v