

Bogdan AMBROŹEK, Patrycja POPIOLEK, Katarzyna ZIĘTARSKA

e-mail: ambog@wp.pl

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

Modelowanie osuszania powietrza w układzie TSA z dwuwarstwowym złożem adsorbentów

Wstęp

Strumienie gazowe stosowane w instalacjach przemysłowych zawierają najczęściej parę wodną, która wywołuje wiele niekorzystnych zjawisk, takich jak: korozja (zwłaszcza w obecności składników kwaśnych), powstawanie hydratów oraz kondensacja [Basmadjian, 1984; Schüth i in., 2002]. Para wodna zawarta w gazach odlotowych powoduje zmniejszenie efektywności usuwania z nich zanieczyszczeń w instalacjach adsorpcyjnych [Cossarutto i in., 2001]. W przemyśle stosowanych jest obecnie wiele metod usuwania wody z gazów technologicznych, takich jak: adsorpcja, absorpcja, chłodzenie rozprężne oraz kondensacja [Huffmaster, 2004]. Jedną z najbardziej efektywnych metod jest adsorpcja, zwłaszcza w przypadku głębokiego osuszania gazów. Proces adsorpcji prowadzony jest najczęściej w układach zmienne ciśnieniowych (PSA) lub zmienne-temperaturowych (TSA) z jednowarstwowym złożem [Schüth i in., 2002]. Jako adsorbenty wody stosowane są powszechnie silikażel, zeolitowe sita molekularne oraz aktywowany tlenek glinu [Basmadjian, 1983; Schüth i in., 2002]. Wydajność układów adsorpcyjnych może być zwiększona w wyniku zastosowania wielowarstwowych złożów adsorbentów [Ahn i Lee, 2003; 2004].

Dotychczas w literaturze opublikowano znaczną liczbę prac na temat osuszania gazów w układach adsorpcyjnych [Nastaj i Ambrożek, 2009]. Większość z nich dotyczy układów PSA. Jedynie nieliczne prace odnoszą się do układów TSA z wielowarstwowymi złożami adsorbentów [Ahn i Lee, 2003; 2004].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy teoretycznej osuszania powietrza w układzie TSA ze złożem dwuwarstwowym. Jako adsorbenty wybrano silikażel oraz zeolitowe sita molekularne 13X. Cykl adsorpcyjny składał się z trzech etapów: adsorpcji wody ze strumienia powietrza, jej desorpcji przy użyciu ogrzanego strumienia powietrza i chłodzenia złoża za pomocą chłodnego strumienia powietrza.

Model matematyczny

Analizę teoretyczną usuwania pary wodnej w układzie TSA z nieruchomym dwuwarstwowym złożem adsorbentów przeprowadzono stosując model matematyczny uwzględniający opory przenoszenia ciepła i masy, wymianę ciepła między złożem adsorbentu a otoczeniem oraz akumulację ciepła w ścianie kolumny. Przy wyprowadzeniu równań modelu przyjęto następujące założenia: faza gazowa zachowuje się jak gaz doskonały, w złożu występuje przepływ tłokowy z nałożoną dyspersją osiową, można pominąć promieniowy gradient prędkości, temperatury i stężenia adsorbentu w kolumnie adsorpcyjnej.

Model stanowi układ równań różniczkowych cząstkowych bilansu energii i bilansu masy dla złoża oraz ziarna adsorbentu, a także bilansu energii dla ścianki kolumny adsorpcyjnej. Szybkość przenoszenia masy pomiędzy fazą gazową i stałą obliczano za pomocą modelu liniowej siły napędowej (LDF). Rozwiązania układu równań modelu uzyskiwano metodą linii. Równowagę adsorpcji opisano za pomocą modelu *Dubinina-Astachowa* (D-A):

$$V = V_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^n\right] \quad (1)$$

gdzie:

$$A = RT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right) \quad (2)$$

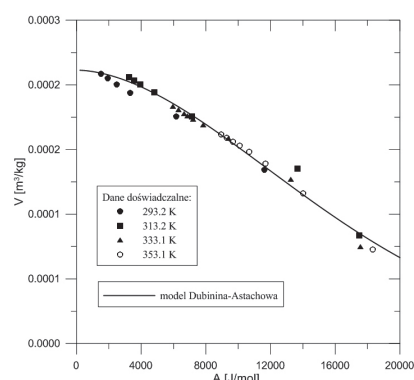
jest potencjałem adsorpcyjnym.

Wyniki modelowania

W celu dokonania wyboru adsorbentów oraz ustalenia ich konfiguracji w złożu dwuwarstwowym przeprowadzono analizę równowagi adsorpcji pary wodnej na silikażelu (*Grace Davison*), aktywowanym tlenku glinu (*Procatylze*) oraz zeolitowych sitach molekularnych 13X (*Sigma Aldrich Co.*), na podstawie danych doświadczalnych zamieszczonych w pracach [Kim i in., 2003; Wang i Levan, 2009]. W tab. 1 zamieszczono wartości współczynników równ. (1) dla badanych układów woda-adsorbent wyznaczone metodą *Levenberga-Marquardta*. Przykładowe porównanie doświadczalnej krzywej charakterystycznej adsorpcji wody na zeolicie 13X z obliczoną za pomocą modelu D-A dla optymalnych wartości współczynników przedstawia rys. 1. Jak widać model ten dobrze opisuje dane doświadczalne.

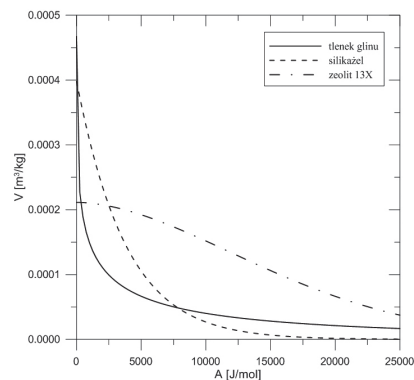
Tab. 1. Wartości współczynników równania *Dubinina-Astachowa* dla badanych adsorbentów

Parametr	Tlenek glinu	Silikażel	Zeolit 13X
V_0 [m ³ /kg]	$4,673 \cdot 10^{-4}$	$3,980 \cdot 10^{-4}$	$2,114 \cdot 10^{-4}$
βE_0 [J/mol]	670,8	3780,8	18445,0
n	0,332	1,016	1,806



Rys. 1. Krzywa charakterystyczna adsorpcji wody na zeolicie 13X

Na rys. 2 porównano krzywe charakterystyczne adsorpcji wody dla trzech badanych adsorbentów, obliczone z użyciem równ. (1) dla danych zamieszczonych w tab. 1. Ich analiza pozwala stwierdzić, że przy małych wartościach prężności cząstkowej pary wodnej w osuszonym powietrzu (wysokie wartości potencjału adsorpcyjnego A) największą pojemność adsorpcyjną wykazują zeolitowe sita molekularne 13X. Przy wysokich wartościach prężności cząstkowej wody (małe wartości po-

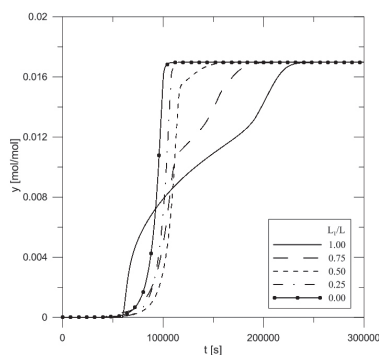


Rys. 2. Porównanie krzywych charakterystycznych adsorpcji dla badanych adsorbentów

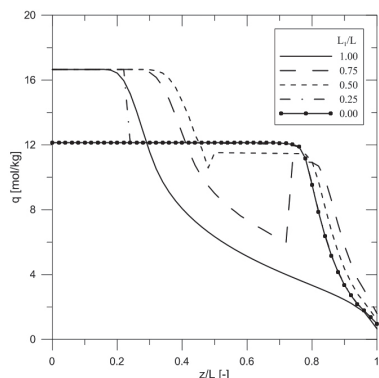
tencjału adsorpcyjnego) największą wartością pojemności adsorpcyjnej charakteryzują się silikażel.

Analiza równowagi adsorpcji wody na badanych adsorbentach wskazuje na celowość stosowania do osuszania powietrza dwóch adsorbentów: silikażelu oraz zeolitowych sit molekularnych 13X. Biorąc pod uwagę dużą długość strefy wymiany masy w układzie woda-silikażel [Nastaj i Ambrozek, 2009] przyjęto, że w układzie TSA z dwuwarstwowym złożem adsorbentów pierwszą warstwę (licząc od wlotu powietrza) powinien stanowić silikażel, natomiast drugą zeolitowe sita molekularne 13X.

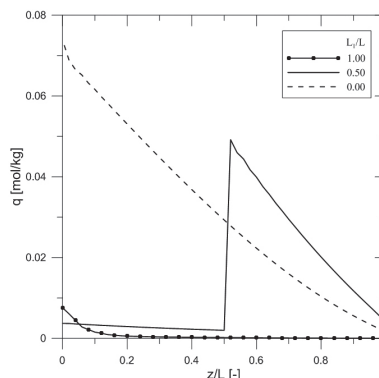
W celu ustalenia wpływu wysokości obu warstw adsorbentów na pojemność adsorpcyjną złoża wyznaczono krzywe wyjścia stężenia wody (Rys. 3) oraz końcowe rozkłady stężenia wody w złożu (Rys. 4) w procesie adsorpcji. W tab. 2 zamieszczono czasy przebiecia złoża. Za stężenie przebiecia przyjęto 5% stężenia wody na wlocie do złoża. Symulacje komputerowe wykonano dla stałej całkowitej wysokości złoża równej 1 m oraz wilgotności względnej osuszanego powietrza wynoszącej 0,75. Wartości innych parametrów układu wynosiły: $D = 0,08$ m, $P_c = 101,3$ kPa; $G = 6,21$ mol/(m²s). W obliczeniach stosowano wartości współczynników kinetycznych modelu LDF zamieszczone w pracach [Park i Knaebel, 1992; Ahn i Lee, 2004].



Rys. 3. Krzywe przebiecia wody w procesie adsorpcji: $\phi = 0,75$; $T_{wi} = 298$ K



Rys. 4. Końcowe rozkłady stężenia wody w złożu w procesie adsorpcji: $\phi = 0,75$; $T_{wi} = 298$ K



Rys. 5. Końcowe rozkłady stężenia wody w kolumnie adsorpcyjnej w procesie desorpcji: $\phi = 0,75$; $T_{wi} = 298$ K. Desorpcja: $T_{wi} = 413$ K

Zakładano, że złożo nie zawiera początkowo wody. Uzyskane wyniki pokazują, że największą wartość czasu przebiecia uzyskano dla jednakowych wysokości obu warstw adsorbentów równych 0,50 m. Czas przebiecia dla jednowarstwowego złoża silikażelu ($L_1/L = 1,00$) jest mniejszy niż dla jednowarstwowego złoża zeolitowych sit molekularnych 13X ($L_1/L = 0,00$).

Na rys. 5 porównano końcowe rozkłady stężenia wody w procesie desorpcji uzyskane dla złoża dwuwarstwowego ($L_1/L = 0,50$) z rozkładami uzyskanymi dla jednowarstwowego złoża silikażelu ($L_1/L = 1,00$) oraz zeolitu 13X ($L_1/L = 0,00$).

Wnioski

Analiza wyników przeprowadzonej analizy teoretycznej procesu osuszania powietrza w układzie TSA z dwuwarstwowym złożem adsorbentu wskazuje na celowość stosowania do osuszania powietrza dwóch adsorbentów: silikażelu oraz zeolitowych sit molekularnych 13X. Ze względu na dużą długość strefy wymiany masy w układzie woda-silikażel pierwszą warstwę, licząc od wlotu powietrza, powinien stanowić silikażel, natomiast drugą zeolit 13X. Silikażel znacznie łatwiej poddaje się regeneracji niż sita molekularne 13X.

Oznaczenia

- D – średnica złoża, [m]
- E_0 – parametr równania D-A, [J/mol]
- G – pozorna gęstość molowa strumienia gazu, [mol/(m²s)]
- L – całkowita wysokość złoża, [m]
- L_1 – wysokość warstwy silikażelu, [m]
- n – parametr równania D-A
- p – prężność cząstkowa pary wodnej w powietrzu, [Pa]
- p_s – prężność pary nasyconej, [Pa]
- P_c – ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, [Pa]
- q – stężenie wody w fazie stałej, [mol/kg]
- R – stała gazowa uniwersalna, [J/(molK)]
- t – czas, [s]
- T – temperatura, [K]
- T_{wi} – temperatura gazu na wlocie do złoża, [K]
- V – objętość zaadsorbowanej wody, [m³/kg]
- V_0 – objętość przestrzeni adsorpcyjnych, [m³/kg]
- y – udział molowy wody w powietrzu, [mol/mol]
- z – współrzędna osiowa, [m]
- β – współczynnik powinowactwa
- ϕ – wilgotność względna powietrza

LITERATURA

- Ahn H., Lee C. H., 2003. Adsorption dynamics of water in layered bed for air-drying TSA process. *AIChE Journal*, 49, 1601-1609. DOI: 10.1002/aic.690490623
- Ahn H., Lee C. H., 2004. Effects of capillary condensation on adsorption and thermal desorption dynamics of water in zeolite 13X and layered beds. *Chem. Eng. Sci.*, 59, 2727 – 2743. DOI: 10.1016/j.ces.2004.04.011
- Basmadjian D., 1984. *The adsorption drying of gases and liquids* [in:] Advances in Drying, 3, Chapter 8, 307–357
- Cossarutto L., Zimny T., Kaczmarczyk J., Siemieniowska S., Bimer J., Weber J.V., 2001. Transport and sorption of water vapour in activated carbons. *Carbon*, 39, 2339–2346. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00065-3
- Huffmaster M. A., 2004. *Gas dehydration fundamentals*. Proceedings of the Lorraine Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma
- Kim J.-H., Lee C.-H., Kim W.-S., Lee J.-S., Kim J.-T., Suh J.-K., Lee J.-M., 2003. Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 137-141. DOI: 10.1021/jc0201267
- Nastaj J., Ambrozek B., 2009. Modeling of drying of gases using solid desiccants. *Drying Tech.*, 27, 1344–1352. DOI: 10.1080/07373930903383679
- Park I., Knaebel K.S., 1992. Adsorption breakthrough behavior: Unusual effects and possible causes. *AIChE Journal*, 38, 660-670. DOI: 10.1002/aic.690380504
- Schüth F., Sing K.S.W., Weitkamp J., 2002. *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim
- Wang Y., Levan M.D., 2009. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X and silica gel: pure components. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2839-2844. DOI: 10.1021/jc800900a