

POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
im. Tadeusza Kościuszki  
WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

*Rozprawa doktorska*

**EFEKTY TERMICZNE  
PRZY ODWADNIANIU ETANOLU  
W CYKLICZNYM PROCESIE ADSORPCYJNO-DESORPCYJNYM  
ZMIENNOCIŚNIENIOWYM**

mgr inż. Agnieszka Kubala

*Praca wykonana  
w Zakładzie Procesów Podstawowych i Urządzeń Ochrony Środowiska  
Instytutu Inżynierii Chemicznej i Procesowej*

Promotor: dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK

Kraków, październik 2010



*Pragnę serdecznie podziękować swojemu Promotorowi,  
Panu dr hab. inż. Krzysztofowi Kupcowi, prof. PK za okazany  
czas, wielką cierpliwość oraz zrozumienie podczas udzielania mi  
cennych rad i wskazówek w trakcie pisania pracy.*

## Spis treści

Streszczenie.....	5
Summary.....	7
Wykaz stosowanych oznaczeń.....	9
1. Wprowadzenie.....	11
2. Cel i zakres pracy.....	13
3. Analiza literatury.....	15
3.1. Etanol jako paliwo.....	15
3.2. Ekologiczne aspekty dodawania etanolu do paliw.....	16
3.3. Przemysłowa produkcja etanolu.....	18
3.3.1. Bioetanol pierwszej generacji.....	21
3.3.2. Bioetanol drugiej generacji.....	22
3.4. Adsorpcja zmiennociśnieniowa.....	27
3.4.1. Omówienie ogólne.....	27
3.4.2. Wskazówki projektowe.....	32
3.5. Odwadnianie etanolu.....	35
3.5.1. Metody odwadniania.....	35
3.5.2. Odwadnianie przy zastosowaniu procesu PSA.....	37
3.5.3. Badania procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu.....	41
4. Model matematyczny procesu.....	47
4.1. Modelowanie matematyczne.....	47
4.2. Równowaga adsorpcyjna.....	50
4.3. Równania bilansu pędu, ciepła i masy.....	56
4.3.1. Ogólny bilans masowy.....	57
4.3.2. Bilans masowy składnika ulegającego adsorpcji.....	58
4.3.3. Bilans ciepła.....	59
4.3.4. Bilans pędu.....	60
4.4. Równania modelu matematycznego procesu.....	60
4.4.1. Proces izotermiczny.....	61
4.4.2. Proces nieizotermiczny.....	64
4.5. Rozwiązanie równań modelu.....	66
4.5.1. Zmienne bezwymiarowe.....	66
4.5.2. Model procesu izotermicznego w postaci bezwymiarowej.....	67
4.5.3. Model procesu nieizotermicznego w postaci bezwymiarowej.....	69

4.5.4. Zastosowanie metody różnic skończonych do rozwiązywania równań modelu procesu izotermicznego.....	70
4.5.5. Zastosowanie metody różnic skończonych do rozwiązywania równań modelu procesu nieizotermicznego.....	72
5. Weryfikacja modelu matematycznego.....	75
5.1. Sposób prowadzenia pomiarów.....	75
5.2. Porównanie wyników pomiarów doświadczalnych z wynikami obliczeń.....	76
6. Symulacja cyfrowa procesu.....	86
6.1. Kryterium zbieżności do cyklicznego stanu ustalonego.....	86
6.2. Parametry procesu.....	88
6.3. Analiza szybkości osiągnięcia cyklicznego stanu ustalonego.....	88
6.4. Badanie wpływu ciśnień stosowanych w etapach adsorpcji i płukania.....	94
6.5. Badanie wpływu wysokości złoża.....	97
6.6. Badanie wpływu stopnia recyrkulacji i temperatury surowca.....	106
7. Badania symulacyjne efektów termicznych adsorpcji zmiennociśnieniowej.....	111
7.1. Parametry procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu.....	112
7.1.1. Opis procesu.....	112
7.1.2. Roztwory woda – etanol.....	114
7.1.3. Właściwości cieplne układu.....	116
7.2. Symulacja profili stężeń i temperatur.....	119
7.3. Zasilanie mieszaniną złożoną z surowca i odwodnionego produktu.....	122
7.4. Symulacja procesu przy wprowadzeniu inertnego akumulatora ciepła.....	124
8. Wnioski.....	129
Literatura.....	132
Wykaz rysunków i tabel.....	137

## STRESZCZENIE

Stosowanie biopaliw jest pośrednim wykorzystywaniem energii słonecznej pochłanianej przez rośliny i spożytkowanej w reakcji fotosyntezy. Podstawową zaletą biopaliw w porównaniu z bezpośrednio odbieraną energią słoneczną jest możliwość czerpania energii niezależnie od pogody.

Ważnym problemem przy produkcji etanolu paliwowego (bioetanolu) jest jego odwadnianie. Etanol paliwowy powinien zawierać najwyżej 0,40 % masowych wody. Najczęściej stosowane jest odwadnianie metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) przy czym jako adsorbent jest stosowany zeolit 3A.

Podstawowym celem niniejszej pracy jest analiza wpływu parametrów ruchowych instalacji do adsorpcyjnego odwadniania etanolu na przebieg procesu. Szczególną uwagę skupiono na efektach termicznych procesu. Do analizy niezbędne były: opracowanie zależności równowagowej dla adsorpcji wody na zeolitach 3A, utworzenie modelu matematycznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego zmiennociśnieniowego, określenie parametrów procesu (modelu), weryfikacja modelu oparta na porównaniu z wynikami badań laboratoryjnych oraz przeprowadzenie badań symulacyjnych.

Opracowano zależność równowagową opartą na potencjałowej teorii adsorpcji. Na podstawie tej zależności określono ciepło adsorpcji wody na zeolitach.

Utworzono dwa modele matematyczne procesu: izotermiczny i nieizotermiczny. Do weryfikacji modelu matematycznego procesu w warunkach izotermicznych wykorzystano wyniki pomiarów przedstawione w pracy [15]. Porównano krzywe przebiecia wyznaczone w trakcie etapu adsorpcji oraz profile stężeń wody w złożu po zakończonym etapie płukania.

Pozytywny wynik weryfikacji modelu dał asumpt do jego zastosowania do celów symulacyjnych. Symulację prowadzono wykorzystując model nieizotermiczny. Do symulacji stosowano parametry procesu odpowiadające rzeczywistym wartościom stosowanym w warunkach przemysłowych. Przy symulacji badano wpływ następujących parametrów: natężenie przepływu surowca, temperatura surowca, stosunek ciśnień stosowanych przy adsorpcji i płukaniu, stopień recyrkulacji, wysokość złoża adsorbentu oraz czas trwania adsorpcji i płukania. Badania symulacyjne wykazały, że otrzymane wartości zawartości wody w otrzymywanym produkcie są zgodne z wartościami obserwowanymi w rzeczywistych instalacjach przemysłowych. Uzyskano więc potwierdzenie prawidłowości modelu matematycznego procesu.

Finalnym etapem niniejszej pracy była symulacja procesu w warunkach innych niż powszechnie stosowane m.in. w warunkach rozruchu instalacji tj. przed osiągnięciem cyklicznego stanu ustalonego. W tym przypadku istotne jest wyznaczenie maksymalnej

temperatury, którą złoże może osiągnąć. Zachodzi bowiem obawa zniszczenia struktury zeolitów wskutek nadmiernego wzrostu temperatury. Poprzez symulację cyfrową procesu stwierdzono, że korzystne w okresie rozruchu instalacji jest stosowanie surowca celowo zmieszanego z odwodnionym etanolem. W ten sposób szybkość adsorpcji wody ulega zmniejszeniu, co powoduje złagodzenie wzrostu temperatury.

Badano również numerycznie proces adsorpcyjnego odwadniania etanolu przy zastąpieniu części adsorbentu zeolitowego wypełnieniem inertnym (akumulatorem ciepła). Przeanalizowano profile temperatur, efekty termiczne oraz zalety i wady takiego rozwiązania procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego.

## SUMMARY

The use of bio fuels is an indirect use of solar energy which is absorbed by plants and utilised in the process of photosynthesis. The main advantage of bio-fuels, in comparison to directly received solar energy, is the possibility of getting energy regardless of weather conditions.

Dehydration of fuel ethanol is a vital problem assisting its production. Fuel ethanol should contain 0.40 mass per cent of water at most. Pressure Swing Adsorption (PSA) is the method which is the most often used and the adsorbent used is 3A zeolites.

The basic aim of this work is an analysis of the impact of the process parameters of the installation used for adsorptive dehydration of ethanol on the course of this process. The main focus is on the thermal effects of the process. The following elements were indispensable for the analysis: developing the equilibrium dependency for water adsorption on 3A zeolites; creating of mathematical model of adsorption-desorption process under variable pressure; defining the parameters of the process (model); verification of the model based on the comparison with laboratory research results and conducting simulated research.

The equilibrium dependency based on the potential adsorption theory has been developed. On the basis of this dependency the water adsorption heat with zeolites has been defined.

Two mathematical models of the process have been created: an isothermal one and a non-isothermal one. The results of the measurements presented in this work [15] have been used for verification of the mathematical model of the process in the isothermal conditions. The breakthrough curves that have been drawn in the process of adsorption and water concentration profiles in the bed after the completion of the purge process have been compared.

The positive result of the model verification provided an incentive to using it for simulating aims. The simulation has been conducted with the non-isothermal model, using the parameters of the process corresponding to actual values used in industrial conditions. The simulation has examined the following parameters impact: the flow rate of the raw material, the temperature of the raw material, the ratio of pressures used for adsorption and rinsing, the purge of recirculation, the height of the adsorbent layer and the time of adsorption and purge steps. The simulating research has shown that the received values of water content in the final

product are consistent with the values observed in real industrial installations. Thus a confirmation of the correctness of the process's mathematical model has been achieved.

The final stage of this work was a simulation of the process in conditions other than the ones that are commonly used, among others while plant technological start-up, that is before reaching the established state. In such a case defining the maximum temperature that the layer can reach is crucial. There is a danger that the zeolites structure can be destroyed due to an excessive increase in temperature. It has been established in the digital simulation of the process that it is advisable to use raw material which is purposely mixed with dehydrated ethanol in plant technological start-up. In this way water adsorption velocity decreases which causes moderation in temperature increase.

Also, the process of adsorptive dehydration of ethanol in which part of the zeolites adsorbent has been replaced with inert material (heat accumulator) has been numerically examined. Temperature profiles have been analysed as well as thermal effects and benefits and drawbacks of such a solution of the adsorption-desorption process.

## Wykaz stosowanych oznaczeń

- $b$  – stała w równaniu D-R [ $K^{-2}$ ]
- $c_p$  – ciepło właściwe ziaren adsorbentu [ $J/(kg \cdot K)$ ]
- $C_{mol}$  – ciepło molowe fazy gazowej [ $J/(mol \cdot K)$ ]
- $d_p (= 2R_p)$  – średnica ziaren adsorbentu [m]
- $D_s$  – współczynnik dyfuzji w ziarnie [ $m^2/s$ ]
- $G$  – stosunek natężeń przepływów inerty w strumieniu zawracanym i zasilającym
- $k_s \cdot a$  – objętościowy współczynnik wnikania masy [ $1/s$ ]
- $L$  – wysokość złoża [m]
- $\dot{m}_0$  – masowe natężenie przepływu surowca [ $kg/s$ ]
- $M_w, M_{et}$  – odpowiednio masy molowe wody i etanolu [ $kg/mol$ ]
- $n$  – liczba przedziałów po długości złoża
- $p$  – ciśnienie cząstkowe pary wodnej [Pa]
- $p_n$  – ciśnienie nasyconej pary wodnej [Pa]
- $P$  – ciśnienie ogólne [Pa]
- $\Delta P_t$  – strata ciśnienia wywołana tarciem [Pa]
- $\bar{q}_m$  – zawartość wody w ziarnach [ $kg/kg$ ]
- $q_m^*$  – zawartość wody w ziarnach równowagowa względem stężenia w fazie gazowej [ $kg/kg$ ]
- $q_{ms}$  – stała w równaniu D-R [ $kg/kg$ ]
- $Q$  – bezwymiarowe stężenie składnika w ziarnach
- $Q_{st}$  – izosteryczne ciepło adsorpcji [ $J/mol$ ]
- $R$  – stała gazowa ( $= 8,314 J/(mol \cdot K)$ )
- $S$  – pole przekroju poprzecznego kolumny [ $m^2$ ]
- $t$  – czas [s]
- $t_c$  – czas trwania półcyklu [s]
- $T$  – temperatura [K]
- $t_D \left( \in R_p^2 / D_s \right)$  – stała czasowa dyfuzji [s]
- $u$  – prędkość pozorna gazu [m/s]
- $U$  – bezwymiarowa prędkość fazy gazowej, współczynnik przenikania ciepła [ $W/(m^2 K)$ ]
- $\dot{V}$  – objętościowe natężenie przepływu fazy gazowej [ $m^3/s$ ]

- $y_{mol}$  – udział molowy składnika w fazie gazowej  
 $Y$  – bezwymiarowe stężenie składnika w fazie gazowej  
 $z$  – współrzędna wysokości złoża [m]  
 $Z$  – bezwymiarowa współrzędna wysokości złoża

#### *Symbole greckie*

- $\varepsilon$  – porowatość złoża  
 $\mu$  – współczynnik lepkości fazy gazowej [kg/(m·s)]  
 $\rho_p$  – gęstość pozorna ziaren [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_{mol}$  – gęstość molowa fazy gazowej [mol/m<sup>3</sup>]  
 $\vartheta$  – bezwymiarowa temperatura  
 $\Pi$  – bezwymiarowe ciśnienie  
 $\tau$  – bezwymiarowy czas

#### *Indeksy dolne*

- 0 – dotyczy wlotu w etapie adsorpcji  
 $H, L$  – wysoka i niska wartość ciśnienia

#### *Indeksy górne*

- ads* – adsorpcja  
*purge* – płukanie

## 1. WSTĘP

Rozwój cywilizacyjny i przemysłowy pociąga za sobą zwiększone zapotrzebowanie na energię i coraz szybsze zmniejszanie się zasobów kopalnych. Paliwa kopalne powstawały przez miliony lat, a teraz są wydobywane w nieporównywalnie większym tempie w stosunku do szybkości ich powstawania. Zatem ich wyczerpanie jest tylko kwestią czasu. Niezbędny staje się zatem rozwój sektora odnawialnych źródeł energii w tym rynku biopaliw ciekłych [1-7].

Etanol jest powszechnie stosowany jako komponent benzyn motorowych. Dodawanie etanolu do paliw jest ważnym problemem gospodarczym w naszym kraju. Łączy w sobie zagadnienia związane z rolnictwem, importem paliw, ochroną środowiska oraz problemy społeczne. Wraz ze zwiększaniem produkcji etanolu jego jednostkowa cena może stać się konkurencyjna do ceny benzyny bez manipulacji ekonomicznych związanych z odmiennymi akcyzami na benzyny i etanol.

Dla zdecydowanej większości krajów promocja biopaliw, w tym bioetanolu, jest sposobem na zmniejszenie zapotrzebowania na paliwa kopalne. Unia Europejska od dawna finansuje rozwój pozyskiwania energii i surowców chemicznych z „biomasy”, tj. wszelkich odpadów roślinnych i zwierzęcych. Oprócz zmniejszenia zapotrzebowania na importowane paliwa kopalne, ma to na celu zagospodarowanie kłopotliwych odpadów, zwłaszcza tych, które pozostawione w środowisku fermentują z wydzieleniem metanu. W sytuacji gdy wyraźna staje się perspektywa wyczerpania się złóż ropy naftowej, kraje rozwinięte coraz więcej uwagi poświęcają setkom miliardów ton biomasy przybywającej na Ziemi corocznie i przynajmniej częściowo możliwej do wykorzystania jako źródło energii i surowców chemicznych. Wprawdzie (bio)etanol jest wytwarzany głównie z surowców spożywczych (trzcina cukrowa, kukurydza, buraki cukrowe) ale prowadzone są intensywne badania nad jego produkcją z odpadów roślinnych.

Ważnym problemem przy produkcji etanolu paliwowego (bioetanolu) jest jego odwadnianie. Etanol paliwowy powinien zawierać najwyżej 0,40 % masowych (0,32 % objętościowych) wody [8]. Na cenę etanolu wpływają następujące koszty: surowców roślinnych, produkcji surowego etanolu oraz jego odwadniania. Wydaje się, że ten ostatni składnik może być istotnie zmniejszony przy zastosowaniu optymalnych warunków prowadzenia procesu odwadniania. Najczęściej stosowane jest odwadnianie metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) [9-14]. Poprawne zaprojektowanie procesu PSA jest jednak zadaniem trudnym. Proces jest nieustalony w czasie i zachodzi w warunkach dalekich od stanu równowagi. Ponadto proces jest nieizotermiczny i nieizobaryczny, zaś prędkość fazy

gazowej przy przepływie przez złożę jest zmienna. Dobór urządzeń i parametrów ruchowych procesu jest stosunkowo łatwy tylko wtedy gdy jedynym uwzględnianym wskaźnikiem jest czystość produktu finalnego (zawartość wody w odwodnionym etanolu). Znacznie trudniej jest osiągnąć korzystne wskaźniki ekonomiczne: niewielkie zużycie energii cieplnej i mechanicznej, niewielkie gabaryty aparatury itp. Aby poprawnie zaprojektować, zmodernizować lub zoptymalizować instalację do odwadniania etanolu niezbędna jest znajomość modelu procesu. Drugim, obok modelu, czynnikiem niezbędnym do analizy procesów PSA jest znajomość parametrów procesu. Tymi parametrami są m.in.: właściwości fizykochemiczne, wielkości charakteryzujące równowagę i kinetykę procesu, przerób dobowy surowca, skład surowca itp.

Adsorpcyjne rozdzielanie układu etanol-woda ma swoją specyfikę. Wynika to z dwóch powodów:

- ciepło adsorpcji wody jest duże,
- zawartości wody w surowcu poddawany odwodnieniu są znaczne i na ogół przekraczają 10% masowych.

Do analizy procesu w warunkach przemysłowych niezbędne jest zatem aby w modelu uwzględnić bilans cieplny, który ma istotne znaczenie w analizowanym układzie.

Wpływy poszczególnych parametrów na przebieg procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej są silnie sprzężone i trudne do określenia co powoduje komplikacje przy projektowaniu i określaniu optymalnych warunków procesu. Ponieważ badania w instalacjach pilotowych są kosztowne, symulacja cyfrowa staje się korzystną alternatywą.

Adekwatny model matematyczny procesu niezbędny do jego numerycznej symulacji można utworzyć poprzez analizę opartą o zasady inżynierii chemicznej. Na podstawie przeprowadzonej symulacji procesu można uzyskać informacje o możliwości polepszenia przebiegu procesu. Ponadto na podstawie wyników symulacji można ocenić m.in.:

- Jakie parametry najsilniej wpływają na proces,
- Jak unikać stanów awaryjnych,
- Dla jakich maksymalnych przepustowości instalacji zawartość wody w produkcie odpowiada jeszcze wymaganiom ustalonym w normach,
- Jak dostosowywać wartości parametrów procesu tak, aby zachować pożądany skład produktu finalnego przy zasilaniu instalacji surowcem o zmiennym składzie.

## 2. CEL I ZAKRES PRACY

Podstawowym celem niniejszej pracy jest analiza wpływu parametrów ruchowych instalacji do adsorpcyjnego odwadniania etanolu na przebieg procesu. Szczególną uwagę skupiono na efektach termicznych procesu. Do analizy niezbędne jest utworzenie modelu matematycznego procesu, określenie parametrów procesu (modelu), weryfikacja modelu oparta na porównaniu z wynikami badań laboratoryjnych oraz przeprowadzenie badań symulacyjnych.

Najważniejszymi zadaniami które wykonano w ramach niniejszej pracy są:

- Utworzenie i weryfikacja modelu matematycznego procesu odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej.
- Symulacja cyfrowa procesu odwadniania etanolu w warunkach występujących w instalacjach przemysłowych.
- Symulacja cyfrowa efektów termicznych procesu.

Do weryfikacji modelu matematycznego procesu w warunkach izotermicznych wykorzystano wyniki pomiarów przedstawione w pracy [15]. W tych pomiarach regenerację złoża adsorbentu prowadzono pod próżnią co wywoływało znaczne różnice ciśnień pomiędzy wlotem i wylotem z kolumny. Aby uwzględnić zmiany ciśnienia na długości złoża oraz w czasie, do równań modelu matematycznego wprowadzono bilans pędu. Do weryfikacji modelu wykorzystano krzywe przebiecia wyznaczone w trakcie etapu adsorpcji oraz profile stężeń wody w złożu po zakończonym etapie płukania.

Pozytywny wynik weryfikacji modelu dał asumpt do jego zastosowania do celów symulacyjnych. Do symulacji stosowano parametry procesu odpowiadające rzeczywistym wartościom stosowanym w warunkach przemysłowych. Przy symulacji badano wpływ następujących parametrów: natężenie przepływu surowca, temperatura surowca, stosunek ciśnień stosowanych przy adsorpcji i płukaniu, stopień recyrkulacji, wysokość złoża adsorbentu oraz czas trwania adsorpcji i płukania. Badania symulacyjne wykazały, że otrzymane wartości wskaźników procesu są zgodne z wartościami obserwowanymi w rzeczywistych instalacjach przemysłowych. Uzyskano więc potwierdzenie prawidłowości modelu matematycznego procesu.

Finalnym etapem niniejszej pracy była analiza symulacyjna efektów termicznych procesu. Badano profile temperatur w złożu podczas rozruchu instalacji tj. przed osiągnięciem cyklicznego stanu ustalonego. W tym przypadku istotne jest wyznaczenie maksymalnej temperatury, którą złożo może osiągnąć. Badano również numerycznie proces adsorpcyjnego

odwadniania etanolu przy zastąpieniu części adsorbentu zeolitowego wypełnieniem inertnym (akumulatorem ciepła).

Aby zrealizować cel pracy przytoczony na początku rozdziału, w niniejszej pracy rozwiązano szereg problemów przedstawionych poniżej:

1. Analiza zależności równowagowych, zebranie danych literaturowych dotyczących równowagi adsorpcyjnej pary wodnej na zeolitach 3A i opracowanie zależności opartej na potencjałowej teorii adsorpcji. Określenie ciepła adsorpcji wody na zeolitach, opracowanie zależności obliczeniowej opartej na termodynamice procesu.
2. Analiza pracy istniejących instalacji przemysłowych do adsorpcyjnego odwadniania etanolu pod kątem określenia parametrów geometrycznych i ruchowych tych instalacji.
3. Utworzenie modelu matematycznego procesu, określenie sposobu jego rozwiązania i opracowanie algorytmu obliczeń.
4. Weryfikacja modelu matematycznego na podstawie porównania wyników otrzymanych z obliczeń z wynikami badań eksperymentalnych.
5. Symulacja cyfrowa procesu adsorpcyjno–desorpcyjnego w warunkach produkcyjnych, określenie wpływu podstawowych parametrów procesu na jego przebieg.
6. Badanie efektów termicznych procesu odwadniania; symulacja procesu przy wprowadzeniu do dolnej części kolumny inertnego złoża akumulującego ciepło.

### 3. ANALIZA LITERATURY

#### 3.1. Etanol jako paliwo

Na początku światowego automobilizmu Henry Ford w pierwszych egzemplarzach popularnego modelu Forda T stosował etanol jako paliwo. Było to spowodowane tym, że benzyna była wtedy trudna do uzyskania, a alkohol farmerzy mogli sami wyprodukować ze swoich plonów. Jednak podniesienie akcyzy na alkohol i obniżenie cen benzyn spowodowały porzucenie idei etanolu jako paliwa. Kolejne zainteresowanie etanolem jako składnikiem benzyn silnikowych ujawniło się podczas I wojny światowej. Wtedy to w Niemczech stosowano jako paliwo mieszaną benzol-etanol. W okresie międzywojennym zaniechano jednak dalszego wykorzystywania etanolu jako paliwa ze względów ekonomicznych. Etanol jako paliwo odzyskał znaczenie w latach 70-tych i 80-tych w związku z kryzysem paliwowym oraz ze względu na ograniczenia związane z ochroną środowiska [16].

W Polsce w okresie po II wojnie światowej produkcja odwodnionego etanolu wynosiła ok. 80 milionów litrów rocznie. Był on produkowany wtedy głównie jako dodatek do benzyny w ilości do ok. 20%. Po 1955 roku zaniechano dodawania etanolu do benzyn. Ponownie etanol znalazł w Polsce zastosowanie jako dodatek do benzyn na początku lat pięćdziesiątych. Wprowadzono wtedy obniżoną stawkę podatku akcyzowego na benzyny zawierające dodatek etanolu oraz wprowadzono normę na paliwa benzynowe, pozwalającą na stosowanie odwodnionego etanolu jako dodatku.

Etanol stosowany jako dodatek do paliw jest z reguły produktem pochodzenia roślinnego tzn. jest otrzymywany przez fermentację (poprzedzoną scukrzeniem skrobi w przypadku surowców zawierających wielocukry). W Polsce surowcem do produkcji etanolu (źródłem skrobi) są żyto lub ziemniaki. W krajach Ameryki Południowej i Środkowej surowcem do produkcji etanolu jest trzcina cukrowa, natomiast w Ameryce Północnej najczęściej stosowanym surowcem jest kukurydza.

Podstawową wadą stosowania etanolu jako dodatku do paliw jest to, że jednostkowy koszt wyprodukowania odwodnionego etanolu w Polsce jest wyższy od ceny benzyny. Jednak na korzyść dodawania etanolu do paliw przemawiają następujące względy:

- Dodatek etanolu podwyższa liczbę oktanową paliwa. Pozwala to na wyeliminowanie stosowanych wcześniej szkodliwych substancji (w tym czteroetylku ołowiu) co ma duże znaczenie dla ochrony środowiska.

- Przy założeniu niezmiennego zapotrzebowania na paliwa dodatek etanolu powoduje, że do napędu pojazdów zużywamy mniej paliw opartych na ropie naftowej. Ma to podwójne znaczenie: zmniejsza import paliw oraz zmniejsza zużycie paliw nieodnawialnych.
- Zwiększenie produkcji etanolu powoduje zagospodarowanie (ewentualnych) nadwyżek surowców rolniczych oraz stworzenie nowych miejsc pracy.

Obecnie w wielu krajach świata etanol jest powszechnie stosowany jako komponent benzyn. Polska znajduje się w europejskiej czołówce krajów stosujących etanol jako paliwo. Należy zaznaczyć, że dodanie do paliwa nawet kilkunastu procent etanolu nie wymaga dokonywania jakichkolwiek zmian w silnikach.

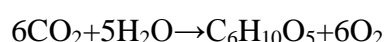
### 3.2. Ekologiczne aspekty dodawania etanolu do paliw

Etanol otrzymywany fermentacyjnie (bioetanol) jest paliwem odnawialnym, a więc jego produkcja jako dodatku do paliw ma charakter proekologiczny [17, 18, 19].

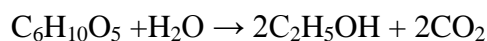
Ponieważ etanol jest stosunkowo mało toksyczny, dobrze rozpuszczalny w wodzie i biodegradowalny, konsekwencje związane z jego awaryjnymi wyciekami są mniej groźne dla środowiska niż w przypadku produktów naftowych. Znacznie istotniejszy jest jednak fakt, że w przeciwieństwie do paliw kopalnych używanie etanolu jako paliwa zmniejsza wzrost zawartości ditlenku węgla w atmosferze czyli zmniejsza tzw. “efekt cieplarniany”. Zastąpienie benzyny etanolem jako paliwem stosowanym w transporcie daje zmniejszenie emisji netto ditlenku węgla co wynika stąd, że ilość ditlenku węgla wydzielającego się przy produkcji etanolu oraz przy jego spalaniu jako paliwa jest równa ilości pochłanianej przez rośliny uprawiane w celu otrzymania surowca do produkcji etanolu.

Stosowanie biopaliw jest faktycznie pośrednim wykorzystywaniem energii słonecznej pochłanianej przez rośliny i spożytkowanej w reakcji fotosyntezy. Podstawową zaletą biopaliw, w porównaniu z bezpośrednio odbieraną energią słoneczną, jest możliwość czerpania energii niezależnie od pogody.

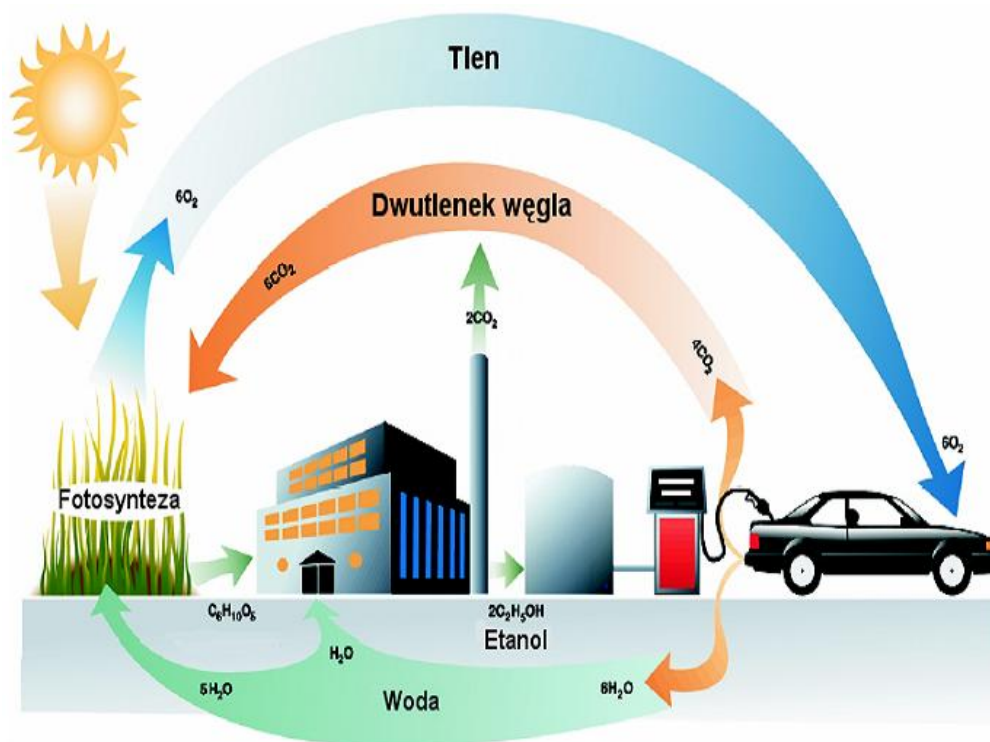
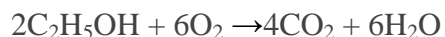
Na rysunku 3.1 pokazano obieg ditlenku węgla (gazu powodującego efekt cieplarniany) w przyrodzie związany z produkcją oraz spalaniem etanolu. Pod wpływem energii słonecznej zachodzi reakcja fotosyntezy skrobi:



w której ditlenek węgla jest pochłaniany przez rośliny. W wyniku reakcji powstaje surowiec do produkcji etanolu (skrobia) oraz tlen. Wskutek fermentacji skrobi, zachodzącej w wytwórni etanolu (gorzelnicy rolniczej), otrzymywany jest etanol i wydzielają się ditlenek węgla



W pojazdach samochodowych zachodzi spalanie etanolu zgodnie z reakcją

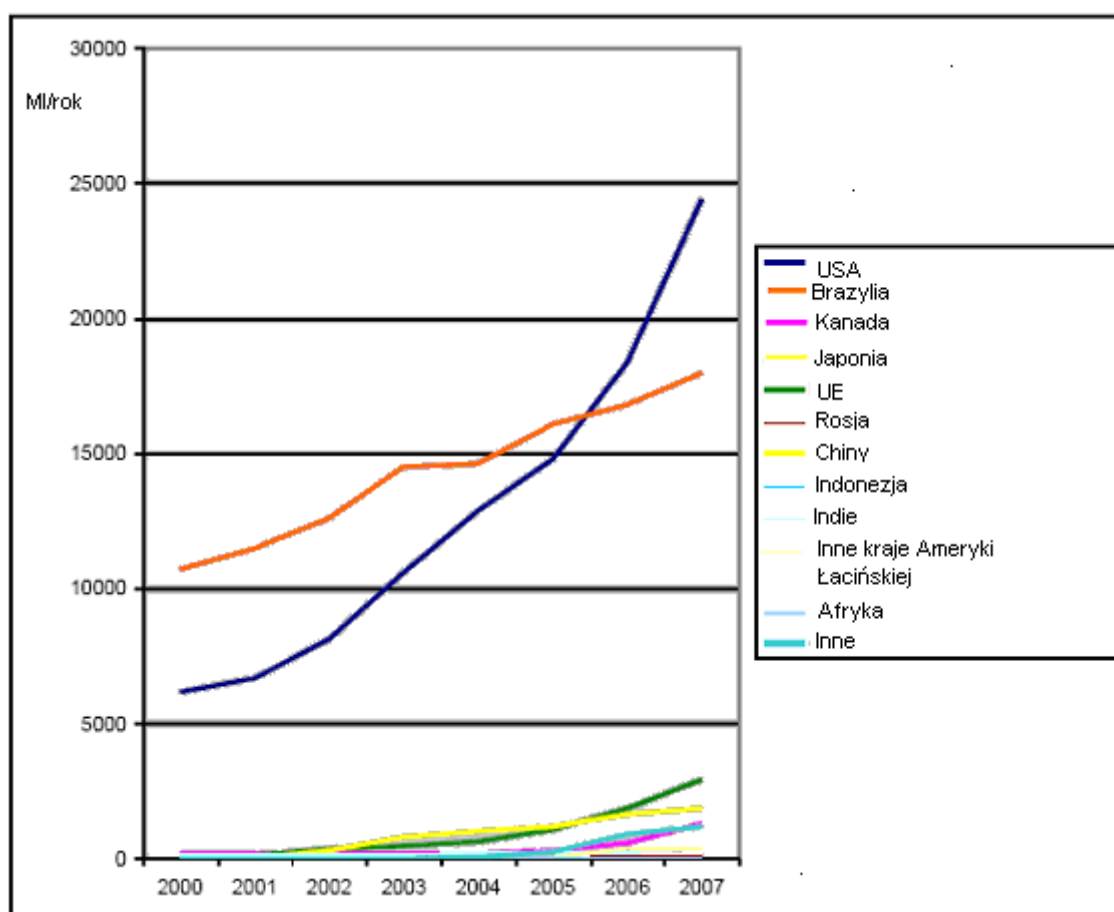


Rys.3.1. Obieg ditlenku węgla w przyrodzie przy zastosowaniu etanolu jako dodatku do paliwa

Efekt energetyczny tej reakcji jest wykorzystywany do napędu pojazdów. Sumarycznie z powyższych reakcji wynika, że obieg ditlenku węgla jest zamknięty, a ponadto pojazdy zasilane etanolem są pośrednio napędzane energią słoneczną. Jest oczywiste, że w przypadku używania paliw opartych na ropie naftowej pojazdy też są pośrednio napędzane energią słoneczną. Jednak istotę różnicy pomiędzy paliwem odnawialnym a kopalnym stanowi czas, w jakim zamyka się cykl. Dla etanolu jako paliwa cykl, po którym energia odnawia się trwa na ogół rok. Dla paliw kopalnych cykl trwa na tyle długo (miliony lat), że powszechnie mówi się o użyciu paliw kopalnych „tylko jeden raz”.

### 3.3. Przemysłowa produkcja etanolu

Początek przemysłowej produkcji biopaliw na dużą skalę sięga lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Wiele krajów Unii Europejskiej miało wtedy nadmierną produkcję rolniczą, a paliwa kopalne były wysoko opodatkowane. Ta sytuacja znacząco wpłynęła na rozwój produkcji biopaliw pierwszej generacji w tym bioetanolu produkowanego z produktów spożywczych, takich jak ziemniaki, zboża, kukurydza, buraki cukrowe, trzcina cukrowa. Techniki produkcji bioetanolu pierwszej generacji były poznawane i udoskonalane przez lata. Duże zainteresowanie tym produktem prognozuje dalszy dynamiczny rozwój zarówno procesu jego wdrażania do zasilania pojazdów silnikowych jak i udoskonalania jego właściwości oraz poszukiwania nowych źródeł surowców.



Rys. 3.2. Światowe trendy w produkcji etanolu [20]

Liderami w produkcji etanolu są Stany Zjednoczone i Brazylia. W tych krajach wytwarzane jest 70% światowej produkcji etanolu. Światowe trendy w produkcji etanolu do 2007 roku przedstawiono na rys.3.2. [20]. W 2008 roku produkcja etanolu w Stanach

Zjednoczonych wzrosła do 34100 mln  $\text{dm}^3$  (megalitrów – Ml), zaś w 2009 r – do 40700 mln  $\text{dm}^3$ .

Światowa produkcja etanolu w 80% opiera się na surowcach w postaci trzciny cukrowej i kukurydzy. Produkcja etanolu z trzciny cukrowej odbywa się głównie w Brazylii, gdzie w 2008 roku wyprodukowano 24500 mln  $\text{dm}^3$  etanolu w cenie 0,5  $\$/\text{dm}^3$ . Produkcja etanolu z kukurydzy odbywa się głównie w USA. Całkowita światowa produkcja w latach 2000- 2007 zwiększyła się trzykrotnie. Do końca 2007 roku USA posiadało 130 pracujących zakładów produkujących etanol z całkowitą produkcją ponad 26000 mln  $\text{dm}^3/\text{rok}$  pracujących na ok. 94% wydajności. Dalsze 84 zakłady będące w trakcie budowy i rozwoju, po rozpoczęciu produkcji podwoją wielkość produkcyjną [20].

W Brazylii w 1975 roku kiedy pierwszy raz wystąpiono z zachętami do produkcji etanolu z cukru, zebrano plony trzciny cukrowej w ilości 90 milionów ton. 30 lat później w 2005 roku produkcja trzciny cukrowej wzrosła do 420 milionów ton/rok z czego ponad połowa przeznaczona była do produkcji etanolu. Koszty produkcji etanolu zmalały z ok. 1,00  $\$/\text{dm}^3$  etanolu w 1975 roku do 0,35  $\$/\text{dm}^3$  w 2005 roku z czego koszty dowozu wsadu trzcinowego do zakładów pozostały połową całkowitych kosztów. Ostatnie pojawienie się i prognozowana szybka dominacja pojazdów z silnikiem elastycznym na rodzaj paliwa stworzyła bodziec dla właścicieli samochodów żeby wybierać tańsze paliwo i w ciągu ostatnich trzech lat paliwem tym był głównie etanol.

Niskie koszty produkcji etanolu z trzciny cukrowej w Brazylii nie mogą być powielone w krajach Afryki i innych krajach Ameryki Łacińskiej ze względu na niską produktywność trzciny cukrowej i wysokie koszty produkcji etanolu. Jednakże mimo słabej regionalnej produkcji, potencjał rozwoju etanolu z trzciny w wielu krajach jest dobry.

W przemyśle alkohol etylowy wykorzystuje się przede wszystkim jako rozpuszczalnik, środek dezynfekcyjny lub komponent wielu leków, kosmetyków i produktów chemii gospodarczej. Jako dodatek do paliw wykorzystuje się przeciętnie 73% produkowanego etanolu, 17% wykorzystuje się jako napoje, zaś 10% używa się do celów przemysłowych.

W tabeli 3.1 przedstawiono porównanie wydajności etanolu otrzymywanego z surowców stosowanych w Polsce.

Tabela 3.1. Wydajność etanolu otrzymywanego z surowców stosowanych w Polsce [2]

Gatunek	Średni plon t/ha	Średni plon cukru/skrobi t/ha	Ilość etanolu litry/ha (wyd. 90%)
Żyto	2,5	1,9	1197
Pszenżyto	3,3	2,4	1542
Ziemniaki	16,2	2,9	1869
Buraki cukrowe	35,8	5,7	3495

Największą wydajność w produkcji etanolu mają buraki cukrowe. Ponadto do produkcji etanolu wykorzystuje się melasę będącą produktem ubocznym w przemyśle cukierniczym. Burak cukrowy ma jednak duże wymagania glebowe i techniczne, dlatego wykorzystanie tej rośliny wymaga dalszych prac badawczych, które uwzględniają wymagania zrównoważonego rozwoju.

Najpopularniejszym sposobem otrzymywania bioetanolu jest proces fermentacji alkoholowej surowca zawierającego skrobię lub buraków, trzciny cukrowej lub melasy. W Polsce surowcami zawierającymi skrobię są najczęściej zboża i ziemniaki.

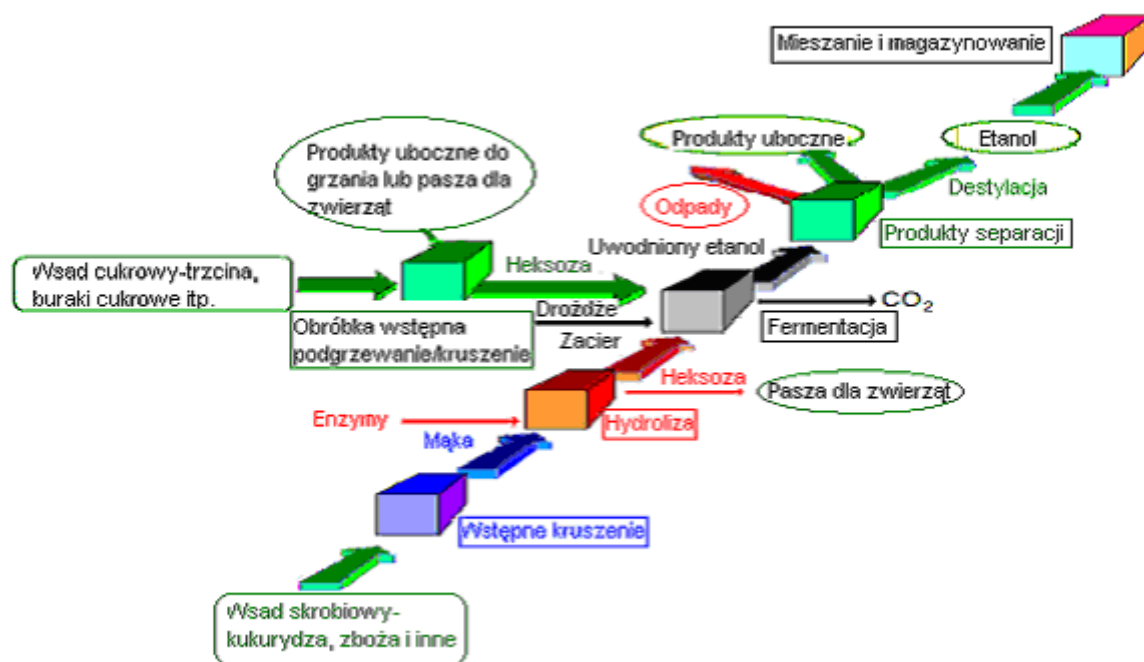
Produkcja etanolu stosowanego jako dodatek do paliw jest dwustopniowa. Pierwszy stopień produkcji realizowany jest w gorzelniach gdzie przeprowadza się fermentację etanolową. Jest to typowy proces biotechnologiczny prowadzony w środowisku wodnym, w warunkach zbliżonych do warunków normalnych oraz przy niskich stężeniach substratów. Otrzymuje się rozcieńczony roztwór etanolu, który jest następnie zateżniony przez rektyfikację do zawartości ponad 90 % obj. etanolu (spirytus gorzelniany). Drugi stopień produkcji dotyczy odwadniania spirytusu gorzelnianego do stężenia 99,6 % tak, aby mógł zostać użyty jako komponent paliw silnikowych [21].

Obecnie, gdy wiele regionów Świata cierpi na niedobór żywności produkcja biopaliw pierwszej generacji wydaje się nie być aż tak celowa. W wyniku stosowania do produkcji biopaliw surowców spożywczych ich ceny rynkowe znacznie wzrosły. Dlatego też coraz większym zainteresowaniem cieszą się biopaliwa drugiej generacji produkowane z produktów nieprzydatnych w przemyśle spożywczym. Do wytwarzania bioetanolu stosuje się np. drewno o niskiej wartości energetycznej i odpadowe, słomę, makuchy i inne odpady produkcji rolniczej np. melasę buraczaną, łodygi kukurydzy, trawy, lucerny oraz rośliny szybko rosnące. Zaletami biopaliw drugiej generacji są: wyższa efektywność energetyczna,

różnorodność surowcowa, brak konkurencji z produkcją żywności oraz większa redukcja emisji CO<sub>2</sub>.

Etanol można też otrzymywać drogą syntetyczną przez uwodnienie etylenu. Proces polega na katalitycznym przyłączeniu wody do wiązania podwójnego etylenu w wysokiej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu. Warunki prowadzenia procesu bezpośredniego uwodnienia etylenu: katalizator: kwas fosforowy (V) osadzony na krzemionce; temperatura: 265°C – 300°C; ciśnienie: 7,5 – 8 MPa. Wadą opisanego procesu jest bardzo niski stopień przereagowania etylenu, w granicach 4,5 – 5% co wymusza dużą krotność cyrkulacji surowca. Obecnie ta metoda nie jest już stosowana.

### 3.3.1. Bioetanol I generacji



Rys.3.3. Drogi konwersji cukru lub skrobi do etanolu i produktów ubocznych [1].

Tradycyjne biologiczne drogi konwersji dla produkcji bioetanolu są dobrze poznane. Główne surowce to sacharoza (z trzciny cukrowej, buraków cukrowych) i skrobia (z kukurydzy, pszenicy, jęczmienia). Mimo wysokiej wydajności droga oparta na ziarnach skrobi pochłania dużo więcej energii niż droga oparta na ziarnach sacharozy. Przez to emitowane jest potencjalnie więcej CO<sub>2</sub> do atmosfery. Począwszy od etapu fermentacji obie drogi są praktycznie takie same. Używanie zarówno sacharozy jak i skrobi jest dobrze

poznaną technologią, w której w ciągu ostatnich lat zostały wdrożone tylko niewiele znaczące udoskonalenia.

Drogę konwersji surowców cukrowych i skrobiowych do etanolu przedstawiono na rys.3.3. W przypadku fermentacji skrobi proces jest trój etapowy. Etap I polega na degradacji skrobi do dwucukrów. Drożdże mogą powodować jedynie fermentację di- i monosacharydów dlatego na wstępie prowadzony jest proces degradacji skrobi do cukrów małowcząsteczkowych. Proces ten nosi nazwę *scukrzania*. Jako katalizatory wykorzystywane są enzymy pochodzące z jęczmienia kiełkowanego bez dostępu światła. Zmiażdżony surowiec miesza się z enzymem, co powoduje powstanie kleikowatej masy. W celu przyspieszenia konwersji skrobi w trakcie procesu podnosi się temperaturę od 40°C do 85°C.

Etap II to fermentacja właściwa. Do zacieru dodaje się drożdże i pożywki zawierające jony  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  oraz związki azotu, które umożliwiają rozmnażanie drożdży. Proces fermentacji trwa do 12h bo już przy stężeniu 5 – 7 % etanolu szybkość procesu fermentacji wyraźnie maleje.

Etap III polega na oddestylowaniu alkoholu z rozcieńczonego roztworu. Z zacieru odpędza się surówkę spirytusową, a wywar ponownie zawraca do fermentacji.

Zalety produkcji etanolu pierwszej generacji są następujące:

- o dobrze poznane technologie produkcji;
- o duże poparcie ze strony rolników, którzy mają dodatkowy dochód.

Wady produkcji etanolu pierwszej generacji są związane z tym, że:

- o surowcami do produkcji etanolu są surowce przemysłu spożywczego;
- o powoduje wzrost cen żywności;
- o brak jest oczekiwanego uniezależnienia od importu ropy;
- o często istnieje konieczność importu surowców z innych krajów;
- o występuje dewastacja środowiska na dużą skalę z powodu przeznaczania pod uprawę wielu hektarów ziemi;
- o brak jest redukcji emisji  $CO_2$  przy stosowanych sposobach pozyskiwania surowców.

### 3.3.2. Bioetanol II generacji [1]

Wytwarzanie bioetanolu z produktów roślinnych wiąże się z dużymi kosztami, które wynikają głównie z cen surowca. Dlatego też coraz większym zainteresowaniem cieszą się biopaliwa drugiej generacji produkowane z produktów nieprzydatnych w przemyśle spożywczym. Do produkcji bioetanolu stosuje się produkty pochodzące z działalności wytwórczej w rolnictwie i leśnictwie, w tym z upraw energetycznych oraz z pozostałości

pochodzenia roślinnego. Z tego powodu obecnie prowadzone badania koncentrują się na możliwości wykorzystania do produkcji bioetanolu surowców lignocelulozowych.

Wykorzystanie biomasy lub odpadów zawierających celulozę umożliwia radykalne obniżenie kosztów surowca. Najczęściej są to odpady drewna, w których celuloza i lignina stanowią 60 – 80% suchej masy. Ze względu na wyjątkową trwałość tkanek roślinnych w pierwszej kolejności przeprowadza się wstępną obróbkę biomasy aby powstała porowata struktura ligninocelulozy była bardziej podatna na działanie enzymów katalizujących degradację polisacharydu. Proces hydrolizy enzymatycznej przebiega w umiarkowanej temperaturze z wysoką selektywnością.

Możliwa także jest hydroliza w środowisku mocnych kwasów, ale proces ten jest mało opłacalny. W przypadku kiedy proces jest prowadzony przy użyciu 1,5% kwasu siarkowego (IV) w temperaturze 240°C uzyskuje się wydajność około 50 – 60%. Zastosowanie stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umożliwia obniżenie temperatury i osiągnięcie wysokich wydajności, ale wymaga kosztownej regeneracji kwasu.

Hydroliza i fermentacja ligninocelulozy może przebiegać następująco:

- oddzielna hydroliza i fermentacja SHF (separate hydrolysis and fermentation)
- jednoczesne scukrzanie i fermentacja SSF (simultaneous saccharification and fermentation)
- bezpośrednia konwersja mikrobiologiczna DMC (direct microbial conversion)
- jednoczesne scukrzanie oraz fermentacja cukrów, w tym również pentoz otrzymanych z biomasy SSCF (simultaneous saccharification and cofermentation)

Mimo niskich kosztów surowca, proces produkcji etanolu z celulozy nie jest jeszcze powszechnie stosowany ze względu na:

- wysoką trwałość tkanek roślinnych,
- złożoność procesu,
- wysoki koszt pozyskiwania enzymów.

Surowcami są: drewno o niskiej wartości energetycznej i odpadowe, słoma, makuchy i inne odpady produkcji rolniczej, odpady organiczne, np. melasa buraczana, łodygi kukurydzy, trawy, lucerny, rośliny szybko rosnące (miskant olbrzymi, słonecznik bulwiasty). Przewiduje się, że w niedalekiej przyszłości biopaliwa drugiej generacji będą nadrzędne w stosunku do biopaliw pierwszej generacji, głównie ze względu na wyższą efektywność energetyczną, różnorodność surowcową (brak konkurencji z produkcją żywności) oraz większą redukcję emisji CO<sub>2</sub>. Jak podaje World Watch Institute, emisja gazów cieplarnianych podczas produkcji i w wyniku spalania biopaliw drugiej generacji jest o 91 % mniejsza niż w przypadku benzyny.

Większość technologii produkcji etanolu z surowców lignocelulozowych jest obecnie w fazie badań. Istnieje kilka instalacji pilotażowych działających od 2004 roku między innymi w Örnköldsvik w Szwecji oraz kilka inwestycji w budowie: Aakirkeby oraz Kalundborg w Danii i trzy instalacje w Örnköldsvik w Szwecji. Jedynym krajem, w którym etanol otrzymuje się tym sposobem na skalę przemysłową jest Kanada (od 2004 r).

Surowcami do produkcji etanolu drugiej generacji są:

*Drewno.* W skład drewna wchodzi: węgiel – 50%, tlen - 43%, wodór - 6%, azot - 1%, związki mineralne - poniżej 1%. Pierwiastki te występują w postaci związków organicznych: celulozy, hemicelulozy i ligniny. Szacuje się, że średni roczny przyrost biomasy lasów wynosi  $12,5 \cdot 10^9$  m<sup>3</sup>, a zajmują one ok.  $4,1 \cdot 10^9$  ha powierzchni. Jako paliwo energetyczne drewno może być pozyskiwane z plantacji energetycznych (eukaliptus, wierzba, topola, miskant itp), z odpadów leśnych nienadających się do przemysłu, odpadów produkcyjnych zakładów przemysłu drzewnego oraz odpadów innych gałęzi przemysłu.

*Odpady produkcji rolniczej.* Do odpadów produkcji rolniczej należą: słoma z produkcji zbożowej, ściółka z hodowli zwierząt, melasa buraczana, łodygi kukurydzy, trawy, lucerny i inne. Stosunek wagowy ziarna jęczmienia do jego słomy wynosi 1:1,2, dla pszenicy 1:1,3 a dla żyta 1:1,6. Średnia roczna produkcja zbóż w Polsce wynosi 22,7 mln ton co odpowiada produkcji 30,7 mln ton słomy rocznie. Przeznaczając tylko 30% na cele energetyczne uzyskuje się 9,2 mln tony słomy. Innym stosowanym odpadem jest melasa buraczana powstająca z buraków, będąca produktem ubocznym w przemyśle cukrowniczym. Stosowanie odpadów rolniczych w postaci łodyg kukurydzy, trawy itp. do produkcji etanolu również ma swoich przeciwników. Istnieje przekonanie, że łodygi muszą pozostać na polu po zbiorze plonu, gdyż zaorywane, wprowadzane do gleby stanowią istotny składnik jej wzbogacenia i nawożenia. Jeśli się tego zaniecha i łodygi będą zebrane, nastąpi szybka i nieodwracalna erozja gleby [7].

*Uprawy energetyczne.* Do roślin energetycznych, będących surowcami do produkcji etanolu należą:

- Słonecznik bulwiasty, topinambur (*Helianthus tuberosus* L.) – gatunek byliny należący do rodziny astrowatych. Występuje dziko w Ameryce Północnej. Do Polski sprowadzony został w drugiej połowie XIX w. jako roślina uprawna. Występuje też w środowisku naturalnym na całym niżu i w niższych położeniach górskich. Obecnie jest uprawiany w Ameryce Północnej, Europie, Rosji, Chinach i Australii. Daje plony porównywalne, lub nawet większe niż ziemniak. W Polsce uprawiany jest na mniejszą skalę.

Jest niewymagający i łatwy w uprawie. Rozmnaża się go głównie z bulw. Rośnie prawie na każdej glebie, jest też odporny na mróz i dość odporny na suszę [22].

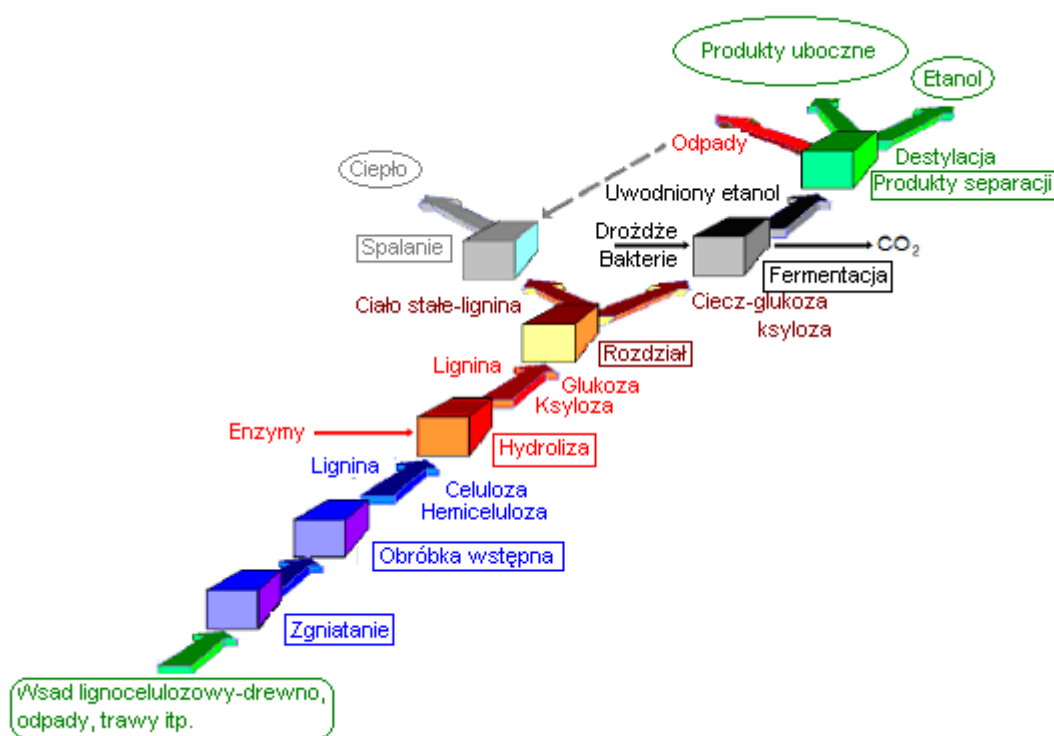
- Miskant olbrzymi (*Miscanthus giganteus*) - okazała trawa kępowa, pochodząca pierwotnie z Azji Południowo-Wschodniej. Uprawiany dla grubych, sztywnych, wypełnionych gąbczastym rdzeniem źdźbeł, o wysokości 200-350 cm. Charakteryzuje się szybkim wzrostem (szczególnie w upalne lata), wysokim plonem biomasy z jednostki powierzchni oraz odpornością na niskie temperatury, chociaż krytycznym momentem w uprawie w warunkach polskich jest wrażliwość sadzonek na niskie temperatury po pierwszym roku uprawy. Pełnię rozwoju osiągają w trzecim sezonie wegetacyjnym, dlatego szczególną uwagę należy zwrócić na staranne przygotowanie gleby przed wysadzeniem roślin [23].

- Miskant cukrowy (*Miscanthus sacchariflorus*) - w naturalnych warunkach porasta łąki, polany leśne i zarośla na wschód od jeziora Bajkał, głównie w dorzeczu Amuru oraz między Sachalinem a Półwyspem Koreańskim. Osiąga wysokość 100-250 cm. Sztywne źdźbła wypełnione są rdzeniem. Gatunek ten lubi gleby lekkie, zasobne w składniki pokarmowe, o umiarkowanej wilgotności, chociaż toleruje stanowiska suche, pozbawione kompleksu sorpcyjnego. Z racji mocnego systemu korzeniowego stosowany jest jako roślina przeciwozyjna, a ze względu na intensywne pobieranie z gleby metali ciężkich także na poboczach autostrad [23].

Proces konwersji surowców lignocelulozowych do etanolu pokazano na rys. 3.4. Istota procesu polega na hydrolizie hemicelulozy do cukrów (ksylozy i glukozy), a następnie ich fermentacji do etanolu.

Biochemiczny proces składa się z trzech etapów: wstępna obróbka, hydroliza enzymatyczna i fermentacja. Aby zmienić strukturę lignocelulozy do podstawowych polimerów oraz do dalszego przetworzenia celulozy i hemicelulozy do monocukrów używa się czynniki biologiczne, zwłaszcza enzymy i mikroorganizmy.

Etapy procesu zawierają także zbieranie wsadu, dostarczanie, odzyskiwanie i transport; rozdrabnianie biomasy do otrzymania małych, jednorodnych części; frakcjonowanie polimerów; separacja stałych składników ligniny i odzyskiwanie końcowego produktu. Celuloza jest poddawana enzymatycznej hydrolizie aby otrzymać zarówno heksozę jak i glukozę.



Rys.3.4. Schemat konwersji surowców lignocelulozowych do etanolu [1]

Szacuje się że uzysk etanolu z biokonwersji lignocelulozy to ok. 110-300 dm<sup>3</sup>/t suchej masy.

Energia zawarta w lignocelulozie jest rzędu 20 GJ/t suchej masy. Dla niskiej wydajności procesu konwersji z lignocelulozy rzędu 12-15% otrzymuje się 2,3-2,6 GJ/t energii w postaci płynnych biopaliw. Dla wysokiej wydajności ok. 63% otrzymuje się 5,7-6,3 GJ/t energii w postaci biopaliw ciekłych. Teoretyczny maksymalny stopień konwersji wynosi ok. 70% i zakłada całkowitą konwersję węglowodanów do etanolu. Wysokie wydajności są uzyskiwane na skalę laboratoryjną ale nie są jeszcze uzyskiwane w warunkach przemysłowych. Całkowita wydajność energetyczna procesu konwersji może być zwiększona poprzez spalanie ligniny, aby uzyskać ciepło procesowe. W procesie powstaje znaczna ilość CO<sub>2</sub>, zanieczyszczona woda, stałe odpady zawierające ligninę, resztki węglowodanów, protein i komórek. Ok. 1/3 materiału wsadowego stanowi odpad, który poprzez spalanie może być wykorzystany energetycznie.

Tabela 3.2 Wydajność etanolu i energii odzyskiwanej z odpadów rolniczych i leśnych [1].

Wsad	Wydajność etanolu ( m <sup>3</sup> etanolu/tonę suchej masy)		Wydajność energii (GJ / tonę suchej masy)	
	Niska	Wysoka	Niska	Wysoka
Odpady rolnicze	110	270	2,3	5,7
Odpady leśne	125	300	2,6	6,3

Zaletami stosowania surowców lignocelulozowych do produkcji etanolu są:

- nieograniczona baza surowcowa,
- wsparcie z funduszy europejskich,
- lepsza jakość paliwa ponieważ technologie produkcji etanolu drugiej generacji zostały opracowane na potrzeby rynku paliw,
- zmniejszenie emisji CO<sub>2</sub> i innych gazów cieplarnianych.

Wadami stosowania surowców lignocelulozowych do produkcji etanolu są:

- zubożenie gleby wywołane zbieraniem z pól pozostałości rolnych,
- wysoki koszt uzyskania bakterii produkujących enzymy rozkładające lignocelulozę do monocukrów.

### 3.4. Adsorpcja zmiennociśnieniowa

#### 3.4.1. Omówienie ogólne

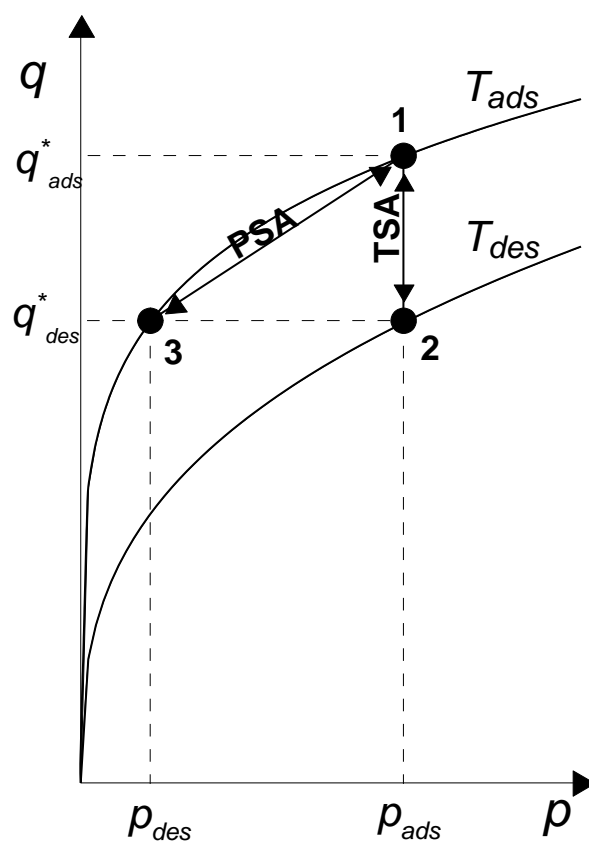
Aby rozdzielanie na danym adsorbencie było możliwe, w cyklicznym procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym jeden ze składników musi łatwiej ulegać adsorpcji w porównaniu z drugim. W skrajnym (modelowym) przypadku jeden składnik ulega adsorpcji, zaś drugi – nie. Wszystkie procesy rozdzielania adsorpcyjnego składają się z dwóch zasadniczych etapów:

- Adsorpcja, podczas której łatwiej adsorbowany składnik jest pochłaniany przez adsorbent,
- Desorpcja (regeneracja), podczas której składnik jest usuwany z adsorbentu tak, aby zregenerowany adsorbent mógł być ponownie użyty.

Użyteczny produkt może powstawać albo w etapie adsorpcji (jeżeli jest nim składnik trudniej adsorbujący się), albo w etapie desorpcji (składnik łatwiej adsorbujący się). Możliwy jest też przypadek kiedy obydwa składniki rozdzielanej mieszaniny mają wartość użytkową. Produkty rozdzielania adsorpcyjnego nie są na ogół czystymi związkami. Strumień rafinatu otrzymywany w trakcie adsorpcji jest wzbogacony o składnik trudniej adsorbujący się,

a strumień wylotowy w etapie desorpcji jest wzbogacony w składnik łatwiej adsorbowany (względem stężenia zasilania) i jest nazywany ekstraktem.

Adsorpcja zmiennociśnieniowa (*Pressure Swing Adsorption – PSA*) jest szeroko stosowanym procesem przy rozdzielaniu gazów. Wymaga niewielkich nakładów energetycznych, a czas cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych jest krótki. Proces PSA cechuje się wysokimi przerobami surowca w odniesieniu do ilości adsorbentu oraz wysokimi czystościami otrzymywanych produktów. PSA jest procesem, w którym adsorbent pochłania preferencyjnie jeden ze składników mieszaniny gazowej, który następnie jest desorbowany (regeneracja) przez obniżenie ciśnienia [24-27].



Rys.3.5. Graficzna interpretacja cyklu zmiennociśnieniowego i zmiennotemperaturowego

Zasadniczą cechą procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej jest to, że podczas etapu regeneracji strumień ekstraktu jest usuwany ze złoża adsorbentu poprzez obniżenie ciśnienia ogólnego w układzie. Proces często zachodzi w warunkach izotermicznych (lub zbliżonych) tak, że użyteczna pojemność jest różnicą w pojemnościach adsorpcyjnych dotyczących ciśnień stosowanych podczas adsorpcji i regeneracji w tej samej temperaturze. Na rys.3.5 przedstawiono schematycznie różnice pomiędzy procesem adsorpcji zmiennociśnieniowej i adsorpcji zmiennotemperaturowej (Temperature Swing Adsorption – TSA).

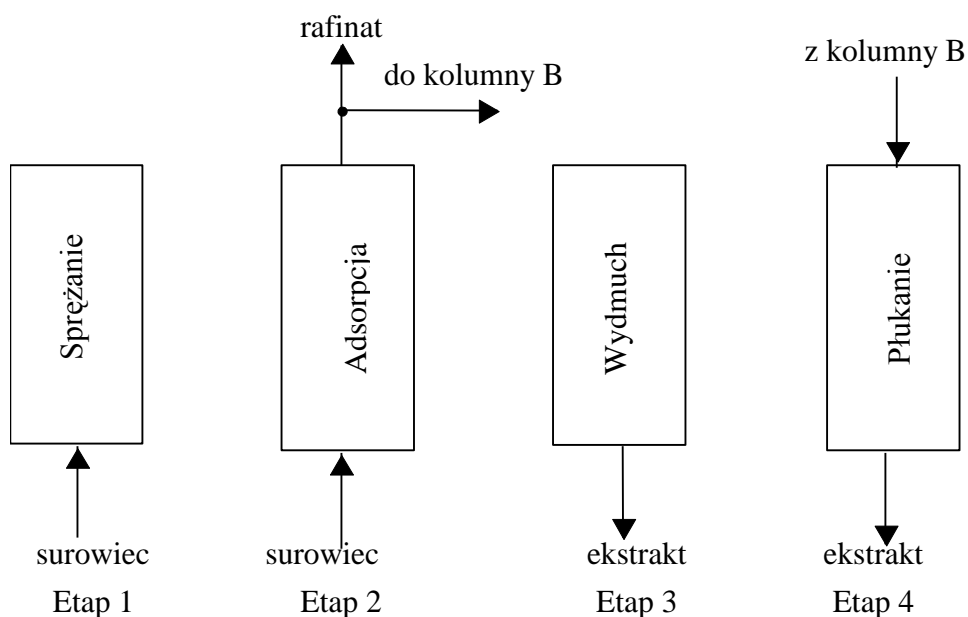
Dwie krzywe widoczne na rys.3.5 są izotermami adsorpcji przy czym górna krzywa odpowiada temperaturze niższej ( $T_{ads}$ ), zaś dolna – wyższej ( $T_{des}$ ). Zmiennociśnieniowy cykl adsorpcyjno-desorpcyjny odbywa się na jednej izotermie ( $T_{ads}$ ) pomiędzy punktami 1 i 3, odpowiadającymi różnym ciśnieniom adsorbentu. Cykl zmiennotemperaturowy odbywa się pomiędzy dwiema izotermami przy stałym ciśnieniu ogólnym – pomiędzy punktami 1 i 2.

Główną zaletą cyklu zmiennociśnieniowego w odniesieniu do cyklu zmiennotemperaturowego jest to, że ciśnienie może być zmieniane znacznie szybciej niż temperatura. Istnieje więc możliwość operowania cyklami o krótkim czasie trwania, co daje dużą przepustowość odniesioną do objętości złoża adsorbentu. Ograniczeniem w stosowaniu procesu zmiennociśnieniowego jest to, że składniki nie mogą być zbyt silnie adsorbowane. Dla zbyt silnie adsorbującego się składnika niezbędna byłaby wysoka próżnia w etapie desorpcji co mogłoby uczynić proces nieekonomicznym.

Instalacje PSA pracują najczęściej w oparciu o cykl zaproponowany przez Skarstroma [24]. Pełny cykl pracy kolumny składa się z czterech etapów (rys.3.6):

- etap sprężania,
- etap adsorpcji,
- etap wydmuchu,
- etap płukania.

W etapie sprężania w adsorberze zachodzi wzrost ciśnienia do wymaganego poziomu poprzez doprowadzenie surowca do kolumny przy zamkniętym zaworze wylotowym. Podczas etapu głównego czyli adsorpcji następuje przepływ mieszaniny gazowej przez złożo adsorbentu. Adsorbat ulega pochłonięciu przez złożo adsorbentu. Etap ten zachodzi przy stałym, ale podwyższonym ciśnieniu. Część produktu (rafinat) zasila drugą pracującą kolumnę powodując regenerację złoża. Cykl adsorpcji zostaje przerwany, zanim adsorbujący się składnik pojawi się na wylocie ze złoża adsorbentu. Etap wydmuchu polega na obniżeniu ciśnienia w kolumnie. Jednocześnie układ zaworów przełącza strumień zasilający do drugiego równoległe pracującego aparatu. W tym samym momencie następuje otwarcie zaworu i dekompresja adsorbera. Kierunek przepływu gazu w tym etapie jest przeciwny do kierunku przepływu w etapach sprężania i adsorpcji. W etapie wydmuchu następuje wstępne zdesorbowanie substancji zaadsorbowanej. Cykl kończy się płukaniem złoża. Płukanie kolumny odbywa się za pośrednictwem części produktu, otrzymanego w etapie adsorpcji. Desorpcja zachodzi pod zmniejszonym ciśnieniem.



Rys.3.6. Tryb pracy podczas cyklu PSA w kolumnie A

W chwili rozpoczęcia cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego złożę jest całkowicie pozbawione adsorbentu, po kolejnym cyklu jego zawartość jest już inna niż poprzednio itd. Po pewnym czasie ustala się cykliczny stan ustalony.

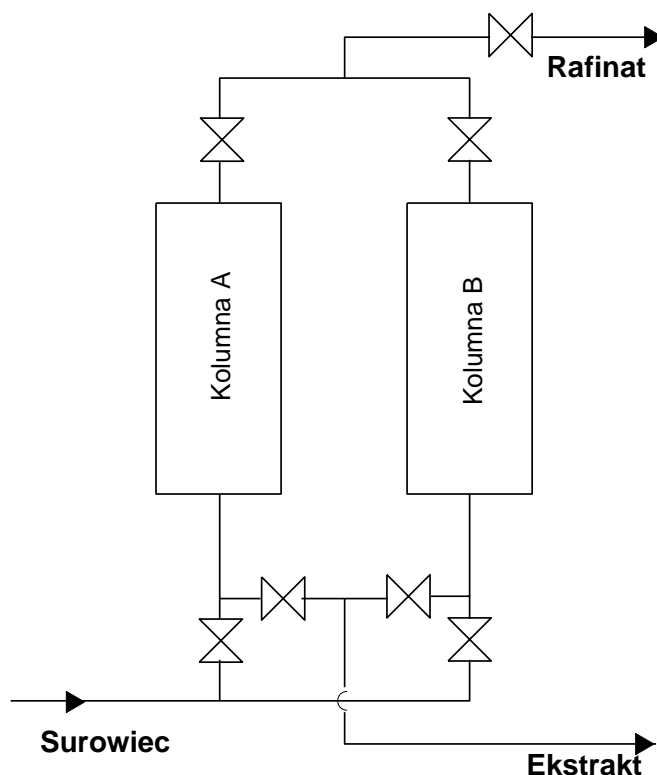
Często w instalacjach przemysłowych stosuje się dodatkowy piąty etap [28-30]. Po zakończonym procesie adsorpcji jednego złoża i płukaniu drugiego następuje chwilowe połączenie kolumn. Gaz z kolumny, w której panuje wysokie ciśnienie, jest użyty do częściowego sprężania gazu w kolumnie o ciśnieniu niskim. Pozwala to na wyrównanie ciśnienia między kolumnami. Ten dodatkowy piąty etap, gdy mamy do czynienia z instalacjami pracującymi na dużą skalę, pozwala na znaczące zaoszczędzenie energii. Jednak tego typu rozwiązanie okazuje się ekonomicznie uzasadnione, gdy różnica ciśnień pomiędzy etapem adsorpcji i płukania jest dostatecznie duża.

W zależności od wymaganej wydajności instalacji i jej przeznaczenia, liczba kolumn w instalacji PSA waha się od dwóch do kilku. Tak rozbudowane instalacje zapewniają ciągłość procesu. Jednak często instalacje do procesu PSA nie pracują samodzielnie lecz stanowią część większej instalacji przemysłowej. Bardzo często są sprzężone z kolumną rektyfikacyjną.

Zasadniczym zadaniem procesu PSA jest otrzymanie jak największej ilości gazu o możliwie jak największej czystości. Można to uzyskać przez odpowiedni dobór parametrów procesu m. in. [27]:

- dobór adsorbentu o odpowiedniej budowie i określonym rozmiarze porów,

- ustalenie optymalnej długości złoża,
- odpowiednie dobranie wartości ciśnienia podczas adsorpcji i desorpcji,
- ustalenia warunków płukania złoża,
- odpowiedni dobór natężenia przepływu strumienia gazu,
- ustalenia czasów trwania poszczególnych etapów.



Rys. 3.7. Zasada dwukolumnowego procesu PSA

Na rys. 3.7 przedstawiono schemat dwukolumnowej instalacji PSA. Proces rozdzielania składników gazu jest prowadzony na dwóch identycznych złożach adsorbentu A i B. Surowiec jest doprowadzany do kolumny A pracującej jako adsorber. W tym czasie kolumna B znajduje się w stadium regeneracji. Po pewnym czasie zwanym czasem półcyklu następuje przełączenie przepływów: kolumna B jest wtedy zasilana surowcem, a z kolumny A odbierany jest ekstrakt.

Rozdzielanie mieszanin gazowych metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej znalazło szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Poniżej przytoczono najważniejsze zastosowania [27]:

- Suszenie gazów,
- Produkcja tlenu i azotu przy rozdzielaniu powietrza,

- Odzyskiwanie wodoru w procesach petrochemicznych,
- Wzbogacanie strumieni gazowych w metan,
- Rozdział węglowodorów,
- Odzyskiwanie metanu z gazów wysypiskowych,
- Odzyskiwanie par rozpuszczalników,
- Odzyskiwanie etylenu w procesie syntezy tlenku etylenu,
- Odwadnianie etanolu.

Instalacje PSA charakteryzują się dużym stopniem złożoności; dotyczy to głównie sposobu połączeń kolumn i układu zaworów. Przebieg procesu zależy od wielu parametrów, toteż zbadanie ich wpływu jest zasadniczym celem w poznaniu i lepszym wykorzystaniu tej metody. Prace badawczo-rozwojowe nad procesami separacji gazów przez adsorpcję są ukierunkowane na:

- otrzymywanie produktów rozdziału o większej czystości,
- otrzymywanie wyższych stopni odzyskużądanego produktu z mieszaniny,
- obniżenie zużycia adsorbentów,
- obniżenie energii separacji,
- zwiększenie skali procesu,
- obniżenie sumarycznego kosztu separacji.

#### 3.4.2. Wskazówki projektowe

Podstawową kwestią przy projektowaniu instalacji PSA jest osiągnięcie odpowiedniej czystości otrzymywanych produktów. Bardzo ważne jest dobranie optymalnych warunków prowadzenia procesu oraz długości złoża. Wiąże się to z faktem, że ciepło wytworzone podczas adsorpcji przemieszcza się przez złoże znacznie szybciej niż adsorbowany składnik. Złoże powinno mieć zatem strefę, która umożliwi odebranie ciepła (akumulację) i następnie wykorzystanie tego ciepła w etapie płukania. Front ciepła nie powinien opuszczać złoża, gdyż powoduje to konieczność stosowania większej ilości czynnika płuczącego, co zmniejsza sprawność całego systemu.

Skarstrom [24] podał trzy zasady dotyczące projektowania adsorpcji zmiennociśnieniowej:

1. Należy dążyć do zatrzymywania w złożu ciepła wydzielonego w etapie adsorpcji. Można to osiągnąć przez stosowanie krótkich cykli i niewielkich przepustowości na cykl.

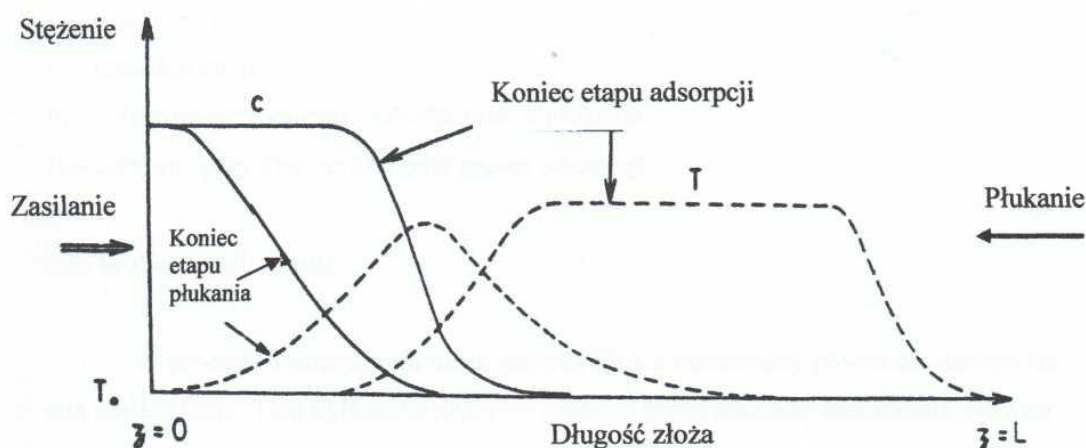
2. Regenerację należy przeprowadzać pod niskim ciśnieniem za pomocą części produktu (płukanie przeciwpłukowe). Aby uzyskać produkt końcowy o wymaganej czystości objętość czynnika płuczającego powinna być większa od objętości strumienia zasilającego.
3. Stosunek ciśnień stosowanych przy adsorpcji i płukaniu ( $P_H/P_L$ ) powinien być większy niż odwrotność stosunku molowego składnika w strumieniu zasilającym.

Po osiągnięciu cyklicznego stanu ustalonego cała ilość składnika doprowadzana z surowcem musi być usunięta (z wyjątkiem niewielkiej części, która jest tracona przy wydmuchu).

Maksymalna zawartość składnika w gazie płuczającym jest taka sama jak w sprężonym strumieniu zasilającym. Cykliczny stan ustalony jest zatem możliwy tylko wtedy, gdy stosunek objętości czynnika płuczającego do objętości surowca jest większy od jedności. Trzecia zasada wynika też bezpośrednio z ogólnego bilansu masy.

*Dobór średnicy złoża* [27]. Średnica złoża dobierana jest w sposób umożliwiający osiągnięcie wymaganej wydajności aparatury. Maksymalna prędkość strumienia zasilającego jest ograniczona do 75% minimalnej prędkości fluidyzacji w celu uniknięcia ścierania złoża poprzez wzajemne tarcie pomiędzy wibrującymi cząstkami. Jednak należy podkreślić, że prędkość strumienia skierowanego w dół może być większa nawet dwukrotnie od prędkości fluidyzacji.

*Dobór długości złoża* [27]. Długość złoża jest określona zasadniczo poprzez wymagania wynikające wprost z frontu temperaturowego, który porusza się ze znacznie większą prędkością niż front masowy. Sytuacja jest przedstawiona na rysunku 3.8. Front stężenia jest ograniczony przez obszar wejścia do złoża i oscyluje podczas kolejnych cykli o niewielką wartość. Precyzyjny kształt profilu oraz stopień penetracji złoża zależy od zawartości składnika w surowcu, czasu trwania półcyklu oraz chłonności adsorbentu. Front temperaturowy rozszerza się w kierunku wylotu produktu ze złoża, jednak amplituda tego przesunięcia jest znacznie większa niż frontu stężenia. Pole powierzchni pomiędzy frontami temperatur na końcach poszczególnych etapów jest proporcjonalny do ciepła adsorpcji składnika podczas każdego półcyklu. Natomiast pole powierzchni pomiędzy frontami stężeń odpowiednio dla procesu adsorpcji oraz desorpcji jest proporcjonalny do masy składnika zaadsorbowanego (zdesorbowanego) w każdym półcyklu.



Rys 3.8. Fronty temperaturowe ( $T$ ) i stężeniowe ( $c$ ) podczas adsorpcji i płukania [27]

Więcej niż połowa złoża pracuje po prostu jako wymiennik ciepła gaz-ciało stałe. Można zatem wymienić adsorbent w tym obszarze na czynnik o większej pojemności cieplnej. Jeżeli zastosujemy ciało stałe o większej pojemności cieplnej niż adsorbent, pozwoli to na zmniejszenie całkowitej objętości złoża. Istnieje jednak wtedy niebezpieczeństwo przebiccia złoża ponieważ nie będzie strefy zabezpieczającej niezbędnej np. przy zasilaniu surowcem o zmiennym stężeniu. Wymagana długość złoża (typowo 1-2 m) może być określana klasycznymi metodami jak przy modelowaniu wymienników ciepła. Jednak dokładne określenie wymaganej długości złoża, otrzymuje się poprzez modelowanie procesu nieizotermicznego.

*Nateżenie przepływu czynnika płuczącego* [27]. Zgodnie z warunkami równowagi ciśnienie cząstkowe pary wodnej w strumieniu płuczącym opuszczającym złożo jest takie samo jak ciśnienie cząstkowe strumienia zasilającego. Konsekwentnie stechiometrycznie minimalna objętość czynnika płuczącego (przy ciśnieniu stosowanym przy płukaniu) równa się rzeczywistej objętości adsorbowanego składnika w strumieniu zasilającym (przy ciśnieniu strumienia zasilającego). Jeżeli przepływ czynnika płuczącego zmniejszy się poniżej tej wartości, to z bilansu masy dla cyklicznego stanu ustalonego wynika, że front będzie powoli przesuwiał się wzdłuż złoża. Uwzględniając odstępstwa od stanu idealnej równowagi przyjmuje się 15% nadatek strumienia płuczącego. A zatem:

$$\frac{\text{molowe nateżenie przepływu czynnika płuczącego}}{\text{molowe nateżenie przepływu surowca}} = 1,15 \cdot \frac{t_a}{t_p} \cdot \frac{P_L}{P_H} \quad (3.1)$$

gdzie:

$t_a$  - czas adsorpcji,

$t_p$  - czas płukania,

$P_L$  – ciśnienie, przy którym zachodzi płukanie,

$P_H$  - ciśnienie, przy którym zachodzi adsorpcja.

### 3.5. Odwadnianie etanolu

W naszej strefie klimatycznej komponentem benzyn może być wyłącznie etanol praktycznie pozbawiony wody. W związku z tym nastąpił rozwój procesów odwadniania etanolu. Wg Polskich Norm etanol paliwowy powinien zawierać najwyżej 0,32 % obj. wody. Większa zawartość wody jest niekorzystna, ponieważ powoduje korozję silnika i rozwarstwianie się paliwa. W nowoczesnych instalacjach można uzyskiwać odwodniony etanol o zawartości ok. 0,1 % obj. wody.

Głównym problemem przy stosowaniu etanolu jako paliwa jest wysoki koszt związany z wydzieleniem etanolu ze znacznej ilości wody. Koszt tego wydzielenia i oczyszczenia stanowi znaczącą pozycję przy produkcji etanolu paliwowego.

#### 3.5.1. Metody odwadniania

Roztwory etanol-woda konwencjonalnie są rozdzielane przez destylację. Jednak zwykła destylacja pozwala tylko na uzyskanie roztworu o zawartości 95% masowych etanolu ze względu na występowanie mieszaniny azeotropowej z minimum temperatury wrzenia. Stosowane są następujące metody odwadniania etanolu: destylacja azeotropowa, ekstrakcja, rozdzielanie membranowe oraz adsorpcja.

*Destylacja.* W wyniku zwykłej destylacji/rektyfikacji nie ma możliwości uzyskania odwodnionego etanolu. Należy użyć środków wspomagających destylację [31]. Spośród metod destylacyjnych najbardziej znana jest metoda odwadniania etanolu przez rektyfikację z dodatkowym składnikiem (rektyfikacja azeotropowa). Składnikiem azeotropującym może być benzen, eter diizopropylowy lub cykloheksan przy czym benzen został już wycofany z użycia jako substancja kancerogenna. Instalacje do odwadniania etanolu metodą rektyfikacji azeotropowej (z użyciem cykloheksanu) są dotąd stosowane na szeroką skalę w Brazylii. Panuje jednak opinia, że jest to metoda nieekonomiczna ze względu na dużą energochłonność.

W dwukolumnowym układzie odwadniającym etanol surowy doprowadzany jest do kolumny wzmacniającej. Górą kolumny odprowadza się opary o zwiększonej zawartości

etanolu, kierowane do kolumny odwadniającej. Dołem kolumny odprowadzana jest woda o śladowej zawartości alkoholu, kierowana do lokalnej oczyszczalni ścieków. Cykloheksan wprowadzany do kolumny odwadniającej tworzy azeotrop trójskładnikowy odbierany jako destylat, który po schłodzeniu rozdzielany jest na fazę górną, bogatą w cykloheksan i zwracaną do kolumny odwadniającej oraz fazę dolną – o zwiększonej zawartości wody, kierowaną do kolumny wzmacniającej. W efekcie, z dołu kolumny odwadniającej odbierany jest bezwodny etanol. Czynniki odwadniające – cykloheksan – cyrkuluje w obiegu i w trakcie procesu rektyfikacji uzupełniane są tylko jego minimalne straty. Straty etanolu są jednak znaczne. Destylacja azeotropowa wymaga oddestylowania znaczących ilości wody, wobec czego destylacyjne pozyskiwanie etanolu pochłania 50 do 80% energii zużywanej przy jego produkcji.

*Ekstrakcja* [32]. Prowadzono badania nad ekstrakcją etanolu z roztworu wodnego ciekłym ditlenkiem węgla. Idea procesu polega na zastąpieniu wody ditlenkiem węgla, który z etanolem nie tworzy azeotropu. Etanol powstający w wyniku fermentacji alkoholowej wprowadzany jest do kolumny destylacyjnej, w którym ulega zateżeniu do 80 % mas. Strumień ten jest kierowany do kolumny ekstrakcyjnej posiadającej 25 pól sitowych, pracującej pod ciśnieniem 59 bar i w temperaturze 15°C. Ciekły ditlenek węgla wprowadzany jest u dołu kolumny i przechodzi do góry w przeciwnym kierunku do przepływającego w dół etanolu. Rafinat zawiera wodę z niewielką zawartością etanolu i ditlenku węgla. Ekstraktem jest strumień CO<sub>2</sub> bogaty w etanol, który następnie przechodzi do układu czterech kolumn odwadniających. W następnej kolumnie otrzymuje się ciekły ditlenek węgla i strumień o zawartości 30% masowych etanolu. Strumień ten kierowany jest do kolumny destylacyjnej. Otrzymywany tu destylat to czysty ditlenek węgla, który jest produktem ubocznym z instalacji. Pewna jego część jest zwracana do układu. U dołu kolumny odbierany jest etanol zawierający poniżej 0,5% masowych wody. Ostatnim etapem jest destylacja frakcyjna, po której uzyskuje się odwodniony etanol.

*Rozdzielanie membranowe* [33, 34]. Procesy membranowe, z uwagi na niskie zużycie energii, są atrakcyjną metodą zateżania różnych bioproduktów. Do zateżania etanolu wykorzystuje się metodę perwaporacji. Mieszanina do odwadniania kierowana jest do modułów membranowych. Retentat (roztwór wzbogacony w etanol) z pierwszego modułu membranowego kierowany jest poprzez wymiennik ciepła do drugiego modułu, a następnie do trzeciego modułu membranowego. Natomiast permeat zawierający 12-20% obj. etanolu, po wykropleniu, kierowany jest ponownie do kolumny rektyfikacyjnej. W wyniku trójstopniowej perwaporacji uzyskuje się retentat o stężeniu powyżej 99,9% obj.

*Adsorpcja.* W zasadzie proces adsorpcyjnego rozdzielania układu etanol – woda może być przeprowadzany zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej. Próbę zastosowania adsorpcji w fazie ciekłej do otrzymywania bezwodnego etanolu przedstawiono w 1937 roku [35]. W charakterze adsorbentu stosowany był tlenek glinu (sita cząsteczkowe nie były wówczas znane). Do odwadniania etanolu można też stosować adsorbenty pochodzenia roślinnego [36-39]. Jako adsorbent stosuje się m.in. mączkę kukurydzianą. Mączka po zużyciu w charakterze adsorbentu jest poddawana fermentacji etanolowej. Przed adsorpcją mączkę kukurydzianą suszy się strumieniem powietrza o temperaturze 50–60°C. Mieszaninę woda–etanol zawierającą około 95% masowych etanolu (mieszanina po destylacji) kieruje się do kolumny adsorpcyjnej. Adsorpcja wody zachodzi pod zwykłym ciśnieniem. W procesie tym uzyskuje się etanol o czystości ponad 99%. Adsorbent jest umieszczony w kolumnie w postaci zwartej, gęsto upakowanego złoża. Po adsorpcji złoże jest usuwane z kolumny, a na jego miejsce wprowadza się nową porcję suchego adsorbentu. Jeżeli układ składa się z dwu lub więcej kolumn wypełnionych adsorbentem, wtedy w jednej kolumnie zachodzi adsorpcja, podczas gdy w innych następuje wymiana adsorbentu. Częściej niż stacjonarne złoże adsorbentu stosuje się złoże ruchome (przeciwprąd), dzięki czemu proces adsorpcji i wymiany adsorbentu są ciągłe. Zaletą stosowania bioadsorbentów jest to, że po przepracowaniu adsorbent może być użyty jako pasza dla bydła.

Rozwój procesów adsorpcyjnych doprowadził do wprowadzenia techniki adsorpcji z regeneracją przez obniżenie ciśnienia (adsorpcja zmiennociśnieniowa – PSA) [40-45]. Szczególnie efektywne jest obniżenie ciśnienia całkowitego w połączeniu z przedmuchem złoża czynnikiem inertym (płukanie). Taki proces prowadzi do efektywnej desorpcji wcześniej zaadsorbowanego składnika, niezbędnej do realizacji następnego cyklu. Proces, prowadzony w fazie gazowej, cechuje się dużą sprawnością energetyczną. Zastosowanie PSA do odwadniania etanolu jako paliwa datuje się na lata 80. Dzięki tej technologii ziarna sit cząsteczkowych są regenerowane pod próżnią w tym samym złożu za pomocą zawracanych do obiegu odwodnionych par etanolu niosących ciepło adsorpcji. W tak łagodnych warunkach regeneracji ziarna adsorbentu mogą pracować kilka lat. W niektórych przypadkach, instalacje PSA pracowały bez wymiany adsorbentu ponad 10 lat bez wyraźnego pogorszenia się parametrów procesu. Zastosowanie procesu PSA spowodowało więc, że koszt wymiany adsorbentu stał się znikomy.

### *3.5.2. Odwadnianie przy zastosowaniu procesu PSA*

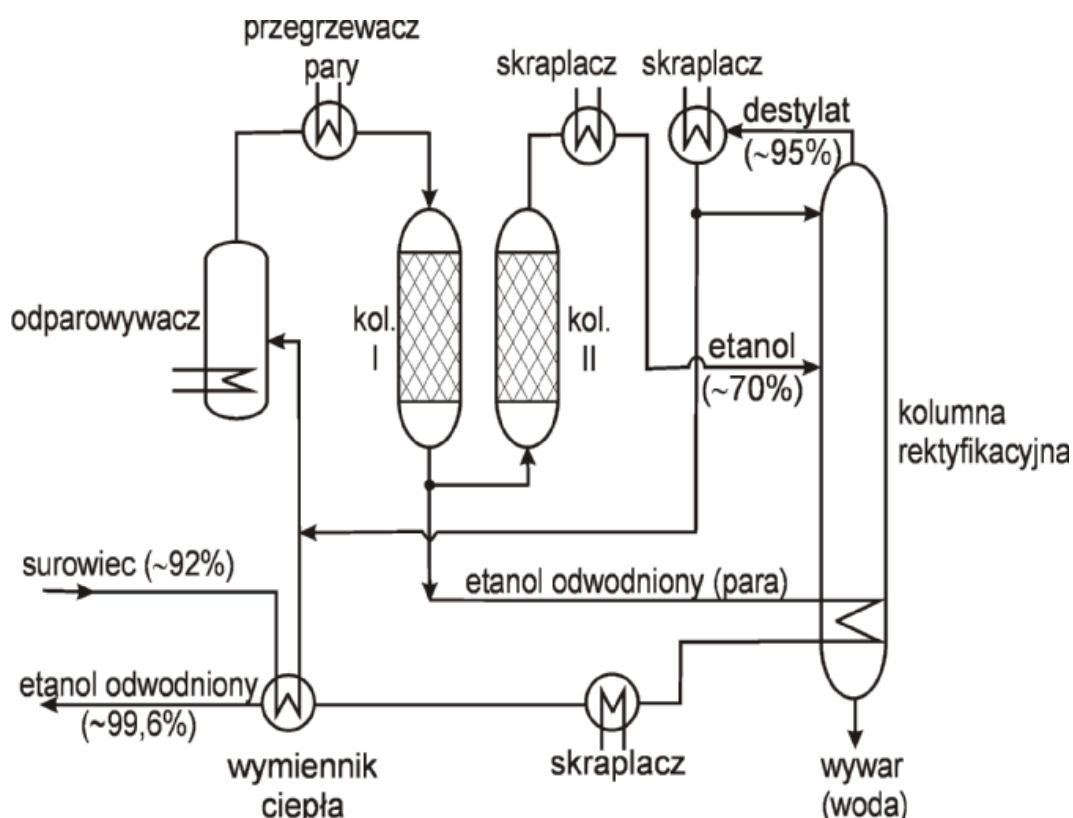
W ostatnich latach kluczowe znaczenie przy usuwaniu wody z etanolu ma cykliczny proces adsorpcyjno-desorpcyjny prowadzony w fazie parowej, w którym regenerację

adsorbentu prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem. Przy odwadnianiu etanolu jako czynnik pochłaniający wodę stosuje się syntetyczne zeolity typu 3A. Kanały tworzące system mikroporów w strukturze tego adsorbentu mają średnice 0,38 nm. Ponieważ cząsteczka wody ma krytyczny rozmiar 0,26 nm zaś cząsteczka etanolu 0,44 nm, a więc sita 3A w mikroporach adsorbują jedynie wodę.

Instalacje do adsorpcyjnego odwadniania etanolu składają się z trzech sekcji: odparowywania, adsorpcyjno-desorpcyjnej i odzysku etanolu (rys.3.9).

Sekcja odparowywania jest zasilana roztworem surowym. W tej sekcji roztwór etanolu jest przeprowadzany w stan pary przegrzanej, przy czym do ogrzewania wykorzystuje się częściowo ciepło zawarte w strumieniach powstałych w innych sekcjach.

Sekcja adsorpcyjna składa się z dwóch kolumn adsorpcyjnych wypełnionych adsorbentem, pracujących przemiennie w cyklu adsorpcja-desorpcja. Sekcja jest zasilana oparami z sekcji odparowywania. Odwodniony strumień etanolu powstaje jako produkt etapu adsorpcji. Drugim produktem sekcji adsorpcyjnej jest frakcja uboga w etanol. Tą frakcją jest zasilana sekcja odzysku etanolu.



Rys.3.9. Schemat procesu odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej [44]

Sekcję odzysku etanolu stanowi kolumna rektyfikacyjna do wzmocnienia frakcji ubogiej powstałej w sekcji adsorpcyjnej. Górnym produktem tej kolumny jest roztwór o składzie zbliżonym do azeotropowego. Ten strumień jest zawracany tj. łączony z roztworem surowym. Wywar z kolumny rektyfikacyjnej nie zawiera praktycznie etanolu i stanowi odpad.

Według danych z przemysłowej wytwórni bioetanolu instalacja jest zasilana produktem z gorzelni rolniczej (ok. 92% etanolu) zaś kolumna rektyfikacyjna jest zasilana 70% etanolem (stanowiącym frakcję ubogą z rozdzielania adsorpcyjnego). Adsorpcję prowadzi się pod ciśnieniem 0,3 MPa.

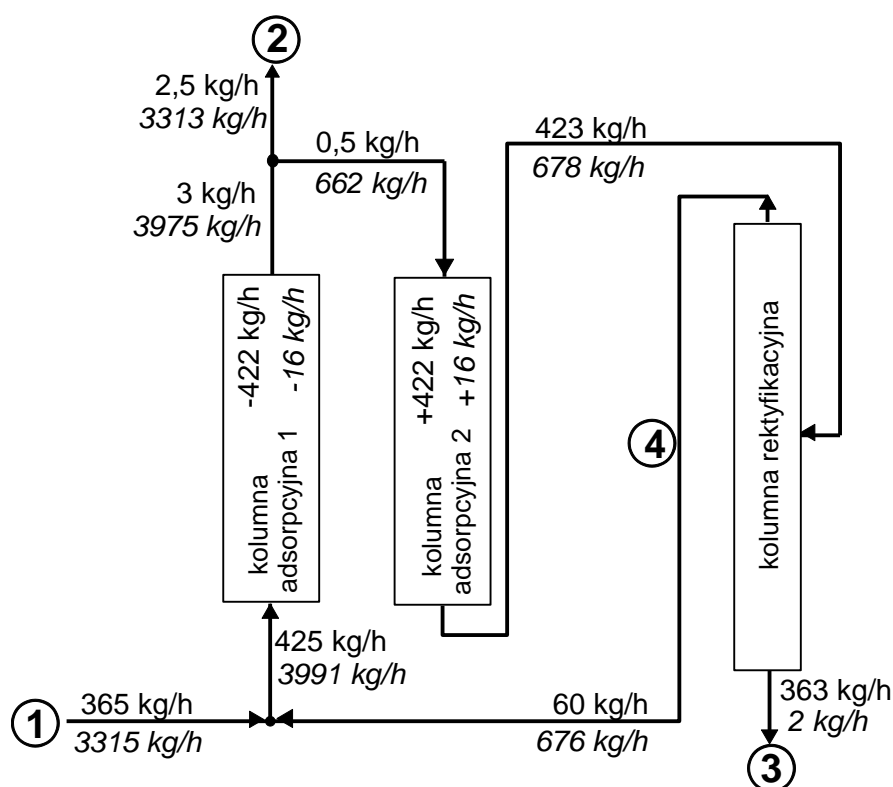
Podstawowymi zaletami odwadniania etanolu metodą PSA są:

- wysoki stopień odwodnienia etanolu,
- niskie zapotrzebowanie energetyczne,
- brak wpływu produktów ubocznych fermentacji (alkohol metylowy i oleje fuzlowe) na wydajność procesu,
- długi okres pracy adsorbentu,
- brak zanieczyszczenia środowiska.

W patencie [41] przedstawiono proces odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. W procesie zastosowano dwie kolumny. Pozwala to na prowadzenie procesu w sposób ciągły; w jednej kolumnie osusza się etanol, podczas gdy w drugiej kolumnie adsorbent jest regenerowany. Kolumny są wypełnione sitami molekularnymi typu 3A. Parowa mieszanina etanolu i wody, pochodząca z kolumny destylacyjnej lub zbiornika magazynowego tłoczona jest dmuchawą, która zapewnia nadciśnienie pary na wlocie do kolumny rzędu 0,014–0,069 MPa. Mieszanina przepływa następnie przez złożę adsorbentu, gdzie zostaje usunięta woda, a osuszone pary są odprowadzane z układu przez zawór dławiący, który zapewnia stałe ciśnienie w kolumnie. Część osuszonych par (około 10–30%) wykorzystuje się do regeneracji (płukania) kolumny, w której wcześniej został osuszony etanol. Przed wprowadzeniem osuszonego etanolu następuje faza wydmuchu pozostałości gazu w kolumnie przez otwarcie odpowiedniego zaworu. Po przejściu przez złożę, gaz płuczający przepływa przez zawór i kryzę do skraplacza. Kryza ma za zadanie ograniczyć prędkość rozprężonego gazu płuczającego i nie dopuścić do powstawania niepożądanych turbulencji w złożu. Skroplony etanol i woda ze skraplacza przepływają do zbiornika, skąd przy pomocy pompy są kierowane do kolumny destylacyjnej. Podczas adsorpcji temperatura złoża wzrasta, zaś podczas regeneracji – maleje. Różnica temperatur na ogół nie przekracza 22 K. Czas trwania cyklu wynosi 2–10 minut w zależności od zawartości pary wodnej w osuszonym etanolu, ilości osuszanego etanolu i wysokości złoża.

W instalacji do odwadniania alkoholu etylowego metodą PSA zaprojektowanej przez West Technology and Trading Limited [16] otrzymuje się etanol o czystości co najmniej 99,7%. Szybkość dopływu mieszaniny do odparowywacza jest kontrolowana automatycznie. Ciepło jest dostarczane za pomocą pary wodnej o ciśnieniu 1,2 MPa i temperaturze 190°C. Z odparowywacza mieszanina doprowadzana jest do przegrzewacza gdzie osiąga temperaturę 175°C po czym jest kierowana do jednej z dwóch kolumn adsorpcyjnych. Cykl adsorpcji i desorpcji jest sterowany automatycznie. Przełączanie ze stanu adsorpcji w stan desorpcji jest dokonywane za pomocą programowanego sterownika logicznego i automatycznych zaworów z siłownikami powietrznymi. Odwodniony alkohol jest skraplany w płaszczowo-rurowym wymienniku ciepła.

Instalacje mogą być różnej wielkości. Przy przerobie do 1500 dm<sup>3</sup>/h stosuje się dwie kolumny adsorpcyjne, większe instalacje wymagają czterech lub większej liczby kolumn. Zapotrzebowanie na nasyconą parę wynosi 0,7 kg/kg alkoholu, a na wodę chłodzącą – 20 dm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> alkoholu. Zapotrzebowanie energetyczne instalacji wynosi około 100 kJ/dm<sup>3</sup> alkoholu. Zużywa się również pewną ilość sprężonego powietrza do sterowania zaworami.



Rys.3.10. Schemat przyływu strumieni w procesie odwadniania etanolu metodą PSA

*Etanol-pismo pochyle, woda-pismo proste*

Na rys.3.10 przedstawiono schemat przepływu strumieni w instalacji do odwadniania etanolu metoda adsorpcji zmiennociśnieniowej [17]. Podano przykładowe wartości natężeń przepływu przepływających strumieni dla obydwu składników tj. dla etanolu i wody. Na schemacie nie umieszczono sekcji odparowywania ani wymienników ciepła. Przyjęto, że kolumna adsorpcyjna 1 znajduje się w stadium adsorpcji (produkcji), zaś kolumna 2 – w stadium regeneracji. Instalacja jest zasilana strumieniem 1 który stanowi 90% (masowo) wodny roztwór etanolu. Głównym produktem jest odwodniony strumień 2, zawierający 99,9% masowego etanolu. Instalacja opuszcza również strumień odpadowy 3, praktycznie pozbawiony etanolu. Strumień 1 jest łączony ze strumieniem powrotnym z kolumny rektyfikacyjnej 4 zawierającym ok. 92% masowe etanolu. Połączone strumienie wpływają do kolumny adsorpcyjnej 1 gdzie pod ciśnieniem adsorbują się prawie cała ilość dopływającej wody i niewielka ilość etanolu. Część strumienia wylotowego z kolumny 1 (około 20%) jest, po obniżeniu ciśnienia, doprowadzana do kolumny 2 jako czynnik płuczący, zaś główną część stanowi produkt 2 opuszczający instalację. Podczas płukania, z kolumny 2 usuwana jest woda oraz niewielkie ilości etanolu. Strumień wylotowy z kolumny 2 zawierający ok. 62% masowych etanolu zasila kolumnę rektyfikacyjną. Produktami tej kolumny są omawiane wcześniej strumienie 3 i 4.

Proces adsorpcyjnego odwadniania jest charakteryzowany dwoma wskaźnikami: stopniem odzysku etanolu w sekcji adsorpcyjno-desorpcyjnej oraz czystością otrzymywanego odwodnionego produktu. Stopień odzysku etanolu jest to stosunek ilości etanolu w strumieniu wylotowym (3313 kg/h) do ilości etanolu zasilającego adsorber (3991 kg/h). Zarówno stopień odzysku jak również czystość produktu tj. zawartość etanolu w strumieniu 2, zależą od parametrów ruchowych oraz konstrukcyjnych instalacji odwadniającej takich jak: natężenie przepływu, temperatura i skład surowca, czasy trwania poszczególnych etapów cyklu, ciśnienia podczas adsorpcji i regeneracji, ilość produktu używanego do regeneracji (płukania) złoża, wymiary geometryczne kolumn, rodzaj adsorbentu i innych.

### *3.5.3. Badania procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu*

Adsorpcyjne odwadnianie etanolu może być prowadzone w fazie ciekłej lub gazowej. Przy adsorpcji w fazie ciekłej adsorbent jest regenerowany termicznie. W pracy [43] opisano laboratoryjny proces adsorpcyjnego odwadniania etanolu w fazie ciekłej w kolumnie. Po etapie adsorpcji, złoża zeolitu 3A regenerowano poprzez przedmuchiwanie suchym powietrzem przepływającym w kierunku przeciwnym w stosunku do wcześniej przepływającego etanolu. W pracy [46] porównywano odwadnianie etanolu w fazie ciekłej

przy użyciu klinoptylolitu (zeolit naturalny) oraz syntetycznego zeolitu typu 4A. Wyniki badań i analiza rozdziału azeotropu etanol-woda w fazie ciekłej za pomocą zeolitów 3A przedstawione zostały w pracy Teo i Ruthvena [47].

Odwadnianie etanolu w fazie ciekłej opisano również w literaturze krajowej. Gabruś [48] prowadziła badania w instalacji laboratoryjnej z zastosowaniem zeolitu 3A jako adsorbentu. Do opracowania wyników wykorzystano model analityczny oparty na liniowej równowadze adsorpcyjnej. Natomiast w pracy Gabruś i Szaniawskiej [49] opisano adsorpcyjne odwadnianie etanolu w fazie ciekłej przy czym badania prowadzono w kolumnie o średnicy 0,05 m wypełnionej zeolitami 3A do wysokości 0,76 m. Prędkość pozorną przepływu cieczy przez złożę wynosiła 0,0003 m/s, temperatura 30°C, zaś zawartość wody w surowcu zmieniano w granicach 5,45-17,3 % masowych. W badaniach wyznaczano m.in. długość strefy przenikania masy oraz czas przebiccia złoża.

Znacznie częściej adsorpcyjne odwadnianie etanolu prowadzi się w fazie gazowej. W kilku pracach wykonywano badania przy użyciu adsorbentów pochodzenia roślinnego. W pracy [50] opisano wyniki eksperymentów dotyczących zastosowania ziaren kukurydzy jako adsorbentu pochłaniającego wodę z parowych mieszanin z etanolem. Do termicznej regeneracji złoża używano powietrza lub azotu w temperaturze 80-120°C. Bioadsorbent na bazie kukurydzy wykorzystywano też w badaniach opisanych w pracach [51], [54] i [55]. Chang i wsp. [51] wyznaczyli krzywe przebiccia przy adsorpcji wody z jej gazowych mieszanin z etanolem przy użyciu mączki kukurydzianej jako adsorbentu. Ziarna miały średnicę poniżej 0,45 mm. Stosowano kolumnę o średnicy 25 mm i wysokości 0,9 m. Do analizy wyników wykorzystano przybliżone rozwiązanie analityczne podane przez Klinkenberga [52, 53] dotyczące liniowej równowagi adsorpcyjnej. Na podstawie dopasowania krzywej przebiccia do tego rozwiązania wyznaczono współczynnik wewnętrznego przenoszenia masy w ziarnach oparty na równaniu kinetycznym z liniową siłą napędową (LDF). W innej publikacji Changa i wsp. [54] badano równowagę adsorpcyjną wody i etanolu na mączce kukurydzianej. Badania prowadzono w zakresie temperatur 82-100°C dla różnych zawartości wilgoci w parowych mieszaninach etanol-woda. Wykorzystywano różne modele równowagi adsorpcyjnej w tym potencjałową teorię Polanyi'ego i teorię BET.

Al-Asheh, Banat i Al-Lagtah [55] badali równowagę adsorpcyjną przy usuwaniu wody z parowych mieszanin z etanolem. Stosowane rozmaite adsorbenty zarówno syntetyczne jak i naturalne: zeolity 3A, 4A i 5A oraz pestki palm, kolby kukurydzy i inne. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty charakteryzowane poprzez krzywe przebiccia dają: spośród adsorbentów

syntetycznych zeolity 3A, a spośród adsorbentów biologicznych pestki palm. Badania prowadzono w adsorberze o średnicy 14,6 mm i wysokości 250 mm.

Praca autorów brazylijskich [56] dotyczy rozdzielania mieszaniny etanol-woda metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Na podstawie wyników eksperymentalnych opracowano empiryczny model procesu i dokonano jego optymalizacji. Rozwiązanie sprowadzało się do równoczesnej optymalizacji kilku zmiennych sterujących, które zależały od wielu zmiennych niezależnych lub od ograniczeń fizykochemicznych.

W pracy [57] opisano proces odwadniania etanolu metodą PSA w jednokolumnowej instalacji laboratoryjnej. Badacze odwadniali roztwór zawierający 93,5% masowych etanolu. Ciśnienie mieszaniny zasilającej zmieniano w zakresie 0,2 do 0,5 MPa, a temperaturę procesu – w zakresie 120-150°C. Otrzymano 99,9% etanol przy ciśnieniu 0,35 MPa. Model matematyczny procesu opierał się na analogii elektrycznej. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że temperatura procesu w niewielkim stopniu wpływa na stopień odzysku etanolu.

Celem autorów pracy [58] było porównanie procesu odwadniania etanolu na zeolicie 3A (adsorbent syntetyczny) oraz klinoptylolicie (adsorbent naturalny). Surowcem była mieszanina etanol-woda o składzie bliskim azeotropowemu. Proces prowadzono dla dwóch przypadków; w pierwszym proces był prowadzony w warunkach adiabatycznych, w drugim – w warunkach izotermicznych. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów uzyskano masowe i temperaturowe krzywe przebiecia. Badania prowadzono w kolumnie o średnicy 28 mm. Złoże klinoptylolitu było przebijane znacznie wcześniej niż złoże adsorbentu zeolitowego co wynikało z mniejszej pojemności adsorpcyjnej klinoptylolitu.

Modelowanie procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu oraz badania w skali laboratoryjnej przedstawiono w pracach [59-63]. W pracy [59] przeanalizowano adsorpcję pary wodnej z mieszaniny etanol-woda na zeolitach 3A. Opracowano model matematyczny cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego, przeprowadzono symulację cyfrową procesu oraz dokonano weryfikacji modelu poprzez porównanie wyników doświadczalnych i modelowych. W innych pracach [60, 61] przedstawiono analizę cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych przy odwadniania etanolu. Wyniki obliczeń otrzymane na podstawie opracowanego modelu porównano z wynikami pomiarów przeprowadzonych w instalacji laboratoryjnej. Badano proces adsorpcyjno-desorpcyjny składający się z trzech etapów: adsorpcji, desorpcji próżniowej oraz płukania. Przedstawiono również modelowe profile stężeń, ciśnień i prędkości przepływu gazu w zależności od czasu trwania poszczególnych etapów cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych. W pracach [62, 63] rozważono wpływ straty ciśnienia fazy gazowej w etapie próżniowego płukania złoża, na przebieg procesu. Opracowano dwa modele

matematyczne procesu. W modelu ścisłym uwzględniono oprócz bilansów masowych również bilans pędu, natomiast w modelu uproszczonym przyjęto, że proces jest izobaryczny. Przeprowadzono eksperymenty laboratoryjne, w których rozdzielano parową mieszaninę woda-etanol na adsorbencie zeolitym. Regenerację adsorbentu prowadzono pod obniżonym ciśnieniem przez płukanie złoża odwodnionym etanolem. Porównano wyniki eksperymentalne z wynikami otrzymanymi przez rozwiązanie równań modelowych i stwierdzono zgodność wyników eksperymentu tylko z modelem ścisłym.

Zieliński [16, 64] przeprowadził analizę teoretyczno-doświadczalną procesu odwadniania etanolu w warunkach izotermicznych. Wykazał, że przy prowadzeniu procesu w skali laboratoryjnej dyspersja w fazie gazowej nie ma wpływu na przebieg procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego. Ponadto wyznaczył efektywny współczynnik dyfuzji wody w ziarnach zeolitu 3A i na podstawie znalezionej wartości analizowano przebieg krzywych przebiecia w kolumnie adsorpcyjnej.

Lalik i wsp. [65] badali adsorpcję wody i etanolu na zeolitach 3A i 5A przy użyciu mikrokalorymetru przepływowego. Obydwa adsorbenty wykazywały podobne właściwości w zakresie adsorpcji wody; różnice ujawniły się w zakresie adsorpcji etanolu, który był tylko nieznacznie pochłaniany przez zeolit 3A, w przeciwieństwie do zeolitu 5A. Różnicę wytłumaczono istnieniem efektu sterycznego. Wyznaczono ciepła adsorpcji wody na zeolitach 3A przy różnych zawartościach wody w ziarnach zeolitu.

Mirek [66] porównał właściwości sorpcyjne zeolitów 3A, 4A i 5A oraz klinoptylolitu w procesie adsorpcyjnego odwadniania etanolu w nieruchomym złożu adsorbentu w fazie gazowej. Badano selektywność adsorpcji układu woda-etanol, przeprowadzono pomiary kinetyki adsorpcji oraz wyznaczono wartości ciepła adsorpcji. Ponadto określono wpływ temperatury i natężenia przepływu surowca na stopień odwodnienia produktu.

Sowerby i Crittenden [67] badali odwadnianie etanolu w kolumnie adsorpcyjnej. Stosowali zeolity 3A, 4A, 5A i 10A. Stwierdzono, że zeolity 5A i 10A są nieodpowiednie do tego celu ze względu na reaktywność etanolu i powstawanie niepożądanych produktów reakcji chemicznych. Z pozostałych typów zeolitów autorzy preferują zeolity 4A ze względu na większą (w porównaniu z zeolitami 3A) pojemność adsorpcyjną, krótszą strefę przenikania masy oraz większą szybkość desorpcji.

Simo, Brown i Hlavacek [68] opracowali model odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Modelowany cykl składał się z pięciu etapów w tym również z etapów zmiennociśnieniowych. Rozważono model nieizotermiczny z przepływem dyspersyjnym, zmienną prędkością przepływu oraz z uwzględnieniem równania bilansu pędu. Kinetykę adsorpcji opisano równaniem z liniową siłą napędową (LDF), zaś równowagę adsorpcyjną

opisano termicznym równaniem Langmuira. Dla etapów sprężania i wydmuchu do opisu czasowych zmian ciśnienia wykorzystano równania zaworu. Równania modelu rozwiązano metodą linii. Model wykorzystano do symulacji procesu dla warunków stosowanych w instalacjach przemysłowych. Badania numeryczne wykazały istnienie gorących stref (hot spot) w złożu na początku procesu. Te gorące strefy zanikały podczas przesuwania się ku wylotowi ze złoża. Cykliczny stan ustalony został osiągnięty po około 350 cyklach i we wszystkich badanych przypadkach osiągano pojedynczy stan ustalony. Wartości liczbowe frontu temperaturowego były używane do monitorowania frontu stężeniowego ponieważ obydwie fale były przenoszone wspólnie. Dane z instalacji przemysłowych były używane do weryfikacji wyników symulacji i sprawdzenia poprawności modelu. Badano wpływ temperatury strumienia zasilającego, czasu trwania etapu płukania, zawartości wody w strumieniu zasilającym, i stosunku ciśnień na proces odwadniania. Stwierdzono, że wzrost temperatury surowca może polepszyć jakość produktu. Również czas trwania etapu płukania korzystnie wpływa na czystość otrzymywanego produktu przez co można stosować złożo o mniejszej wysokości. Dalszą intensyfikację procesu można dokonać poprzez zwiększenie stosunku ciśnień tj. przez zwiększenie ciśnienia zasilania lub zmniejszenie ciśnienia podczas regeneracji. Stwierdzono również, że możliwe jest stosowanie większej zawartości wody w surowcu bez szkody dla jakości produktu przez odpowiednie nastawienie parametrów procesu zgodne z wyżej sugerowanymi zaleceniami.

Pruksathorn i Vitidsand [69] przedstawili wyniki badań rozdzielania mieszaniny etanol-woda metodą PSA. Pierwsza część badań dotyczyła pomiarów przeprowadzonych pod ciśnieniem atmosferycznym w adsorberze ze złożem stacjonarnym o średnicy 1,59 cm i miała na celu ustalenie optymalnych warunków prowadzenia adsorpcji. Wykazano, że zwiększenie początkowej temperatury złoża redukuje pojemność zeolitu dla wody, a czas przebiecia maleje gdy natężenie przepływu wzrasta. Ponadto im mniejsza zawartość wody w surowcu, tym wcześniej złożo staje się nasycone. Drugą część badań prowadzono w dwukolumnowej instalacji pilotowej. Średnice kolumn wynosiły 20 cm. W wyniku badań stwierdzono, że przy zwiększaniu natężenia przepływu surowca jakość produktu (wzbogacenie w etanol) nieznacznie się zwiększa jednocześnie powodując znaczne zwiększenie stopnia odzysku i wydajności. Natomiast zwiększenie ciśnienia prowadzi do polepszenia wzbogacenia, ale spada stopień odzysku i wydajność. Wykazano również, że dla podobnych warunków prowadzenia adsorpcji i desorpcji krótsze cykle dają stały wysokojakościowy produkt, ale w niewielkiej ilości.

Z przedstawionego przeglądu literatury wynika, że niewiele jest opracowań mających na celu konfrontację wyników otrzymanych przez rozwiązanie równań modelu

matematycznego procesu z wynikami eksperymentu. Brak jest również kompleksowej analizy wpływu poszczególnych parametrów procesu na jego przebieg.

## 4. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU

### 4.1. Modelowanie matematyczne

Celem tworzenia wszelkich modeli jest dążenie do zrozumienia otaczającej nas rzeczywistości. Model jest pojęciem bardzo ogólnym, używanym często w różnych dziedzinach, ale w sposób nie całkiem jednoznaczny. Na ogół przyjmuje się, że model oznacza reprezentację badanego obiektu w postaci innej niż ta, w której występuje on w rzeczywistości. W nauce model jest rozumiany zazwyczaj jako umyślnie i celowo uproszczona reprezentacja rzeczywistości. Stanowi on pewien substrat rzeczywistości i ujmuje tylko jej część. Jest pozbawiony wielu szczegółów i cech nieistotnych z punktu widzenia celów modelowania [70].

W technice stosowane są różnego rodzaju modele. Najczęściej są to modele geometryczne, fizyczne i matematyczne [71]. Modelem geometrycznym nazywa się przedmiot wykonany w zmniejszonej lub zwiększonej skali, spełniający odpowiednie kryterium podobieństwa i odwzorowujący zachowanie się oryginalnego urządzenia w warunkach naturalnych. Modelem fizycznym nazywa się układ (elektryczny, elektroniczny, hydrauliczny, pneumatyczny), który dzięki formalnemu podobieństwu równań opisujących proces w modelu i proces rzeczywisty, odwzorowuje ten ostatni. Modelem matematycznym nazywa się zbiór zależności matematycznych opisujących proces z określoną dokładnością. Model matematyczny charakteryzuje się najwyższym stopniem abstrakcji i umożliwia operowanie symbolami oraz wyciąganie wniosków jakościowych.

Model matematyczny to skończony zbiór symboli i relacji matematycznych oraz ścisłych zasad operowania nimi, przy czym zawarte w modelu symbole i relacje mają interpretację odnoszącą się do konkretnych elementów modelowanego wycinka rzeczywistości. Modelowanie matematyczne to użycie języka matematyki do opisu zachowania jakiegoś układu (na przykład układu automatyki, biologicznego, ekonomicznego, elektrycznego, mechanicznego, termodynamicznego, chemicznego). Zbiór symboli i relacji matematycznych - to twór abstrakcyjny; czynnikiem przekształcającym go w model matematyczny jest fizyczna interpretacja.

Model jest narzędziem pozwalającym przewidywać co stanie się z badanym układem w warunkach innych, niż aktualnie istniejące. Nie mając modelu, należałoby wykonywać eksperymenty na obiekcie rzeczywistym, co na ogół nie jest możliwe lub bardzo czasochłonne. Wynika stąd, że podstawowe znaczenie mają modele, za pomocą których

badamy zachowanie się układów jeszcze nieistniejących lub układów, które mają działać w przyszłości w różnorodnych, zmieniających się warunkach.

Modele matematyczne układów, muszą przede wszystkim spełniać następujące wymagania:

- Być zgodne z modelowanym układem w zakresie interesujących nas zależności,
- Być łatwe w użytkowaniu.

Wymagania te są wzajemnie sprzeczne. Zbytne uproszczenie modelu może dać zniekształcony pogląd na rzeczywistość i prowadzić do fałszywych wniosków. Model zbyt skomplikowany, niespełniający drugiego wymagania, może okazać się bezużyteczny. Wybór modelu jest więc wynikiem kompromisu, zależnego od przeznaczenia modelu i środków, którymi dysponujemy. Za komplikację modelu matematycznego płaci się na ogół uproszczeniami w dokładności obliczeń, gdyż w przeciwnym przypadku koszty i czasochłonność obliczeń mogą być nadmierne. Niestety w praktyce trudno jest przewidzieć, w jakim stopniu uproszczenia poczynione w modelu lub przy symulacji, wpływają na dokładność wyników.

Z reguły, wiedza teoretyczna o układzie nie wystarcza do nadania modelowi postaci, umożliwiającej dokonywanie konkretnych obliczeń. Najczęściej nie są znane wartości liczbowe niektórych współczynników - parametrów modelu. Te wartości należy wyznaczyć drogą doświadczalną.

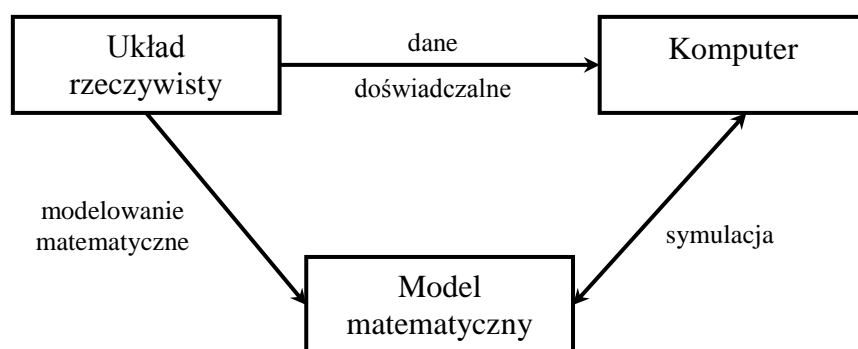
Problemy modelowania matematycznego często klasyfikuje się jako "czarne skrzynki" (ang. black-box) lub "białe skrzynki" (ang. white-box), w zależności od ilości informacji o układzie posiadanych przed modelowaniem. Model "czarnej skrzynki" przedstawia układ, o którym nie mamy absolutnie żadnej informacji, podczas gdy model "białej skrzynki" przedstawia układ, o którego działaniu mamy pełną wiedzę. W rzeczywistości wszystkie układy plasują się pomiędzy tymi dwoma idealnymi modelami.

Zazwyczaj preferowane jest wykorzystanie możliwie dużej ilości wiedzy a priori, jak to tylko możliwe, aby uzyskany model był dokładniejszy. Modele "białej skrzynki" są uważane za prostsze, gdyż jeśli tylko wiedzy a priori użyto poprawnie, to model będzie zachowywał się zgodnie z rzeczywistym układem.

W modelach "czarnej skrzynki" należy wyznaczyć zarówno postać funkcji wiążącej wielkości w układzie, jak i wartości liczbowych parametrów tych funkcji. Nie mając wiedzy a priori próbujemy użyć funkcji możliwie ogólnych, by objąć nimi wszystkie różne modele. Często używanym sposobem na uzyskanie modelu "czarnej skrzynki" jest użycie sieci neuronowych, które nie zakładają niczego o nadchodzących do nich danych.

Równania modelu mogą być rozwiązywane analitycznie bądź numerycznie. W pierwszym przypadku rozwiązanie ma postać jawną. Przez rozwiązanie numeryczne rozumiemy przypadek, gdy nie istnieje praktycznie dogodna możliwość znalezienia rozwiązania na drodze analitycznej w postaci jawnej co oznacza, że wartości zmiennych zależnych mogą być określone tylko za pomocą odpowiedniego algorytmu, czyli procedury numerycznej. Algorytm rozwiązywania jest najczęściej realizowany przez program komputerowy. Analityczne rozwiązanie bilansowych równań różniczkowych modelu jest możliwe tylko w niektórych prostych przypadkach, ograniczających się z reguły do dwóch zmiennych niezależnych. Należy jednak zaznaczyć, że większość zagadnień technicznych można opisać za pomocą modeli dwuwymiarowych. Zmiennymi niezależnymi są wówczas dwie zmienne przestrzenne lub jedna zmienna przestrzenna i czas.

Tworzenie struktury i identyfikacja parametrów modelu dotyczy relacji pomiędzy układem rzeczywistym, a jego modelem matematycznym. Natomiast symulacja komputerowa dotyczy relacji między modelem, a komputerem. W ogólnym ujęciu celem symulacji komputerowej jest uzyskanie informacji, za pośrednictwem komputera, o przewidywanym zachowaniu się symulowanego układu.



Rys. 4.1. Schemat symulacji komputerowej

Prowadzenie badań symulacyjnych z użyciem komputera wymaga przyjęcia pewnej metodyki postępowania. Schematyczne ujęcie tej metodyki przedstawiono rys.4.1.

W inżynierii chemicznej zasadniczą część modelu matematycznego stanowią równania bilansowe. Formułowanie tych równań polega na bilansowaniu wybranych wielkości fizycznych, podlegających prawom zachowania. W układach, w których mamy do

czynienia z wielkościami materialnymi bilansowane są wielkości, które podlegają prawom zachowania masy, energii i pędu. Elementem, w którym dokonuje się bilansowania najczęściej jest warstewka o elementarnej grubości np.  $\Delta z$ , wyodrębniona myślowo w badanym obszarze składającym się z podobnych do siebie warstewek w kształcie płyty, cylindra, pierścienia, powłoki kulistej lub innym. Do kształtu dobiera się najdogodniejszy układ współrzędnych. W kierunku grubości warstewki np.  $\Delta z$  transportowana jest wielkość ekstensywna. W pozostałych kierunkach parametr ma wartość stałą uśrednioną.

#### 4.2. Równowaga adsorpcyjna

Przy projektowaniu i modelowaniu procesów adsorpcyjnych podstawowe znaczenie mają zależności równowagowe. Równanie równowagi adsorpcyjnej pozwala na określenie granicznej zawartości substancji adsorbowanej (pojemności adsorpcyjnej adsorbentu). W zależności od tej wielkości ocenia się możliwości praktycznej realizacji procesu. Ogólna postać zależności równowagowej jest następująca:

$$W = f(p, T) \quad (4.1)$$

gdzie  $W$  jest równowagową zawartością składnika w fazie stałej (objętością substancji zaadsorbowanej w stanie ciekłym przypadającą na jednostkę masy adsorbentu),  $p$  – ciśnieniem cząstkowym składnika w mieszaninie gazowej, zaś  $T$  – temperaturą. Izotermę adsorpcji są szczególną postacią powyższej funkcji, odpowiadającą  $T = \text{const}$ .

Równowagę adsorpcyjną można opisać różnymi zależnościami. Jedną z możliwości jest zastosowanie potencjałowej teorii adsorpcji [72]. Teoria ta wykorzystuje pojęcie molowego potencjału adsorpcyjnego  $A$ , równego pracy wykonanej przez siły adsorpcyjne podczas przejścia cząsteczek substancji adsorbowanej z fazy gazowej do miejsca zaadsorbowania:

$$A = RT \ln \frac{P_{sat}}{p} \quad (4.2)$$

Zgodnie z powyższą definicją potencjał adsorpcyjny odpowiada pracy sprężania 1 mola substancji od ciśnienia równowagowego  $p$  do ciśnienia pary nasyconej tego składnika  $P_{sat}$  w temperaturze  $T$ . Według teorii potencjałowej istnieje zależność pomiędzy zawartością składnika adsorbowanego w ziarnie adsorbentu, a potencjałem adsorpcyjnym:

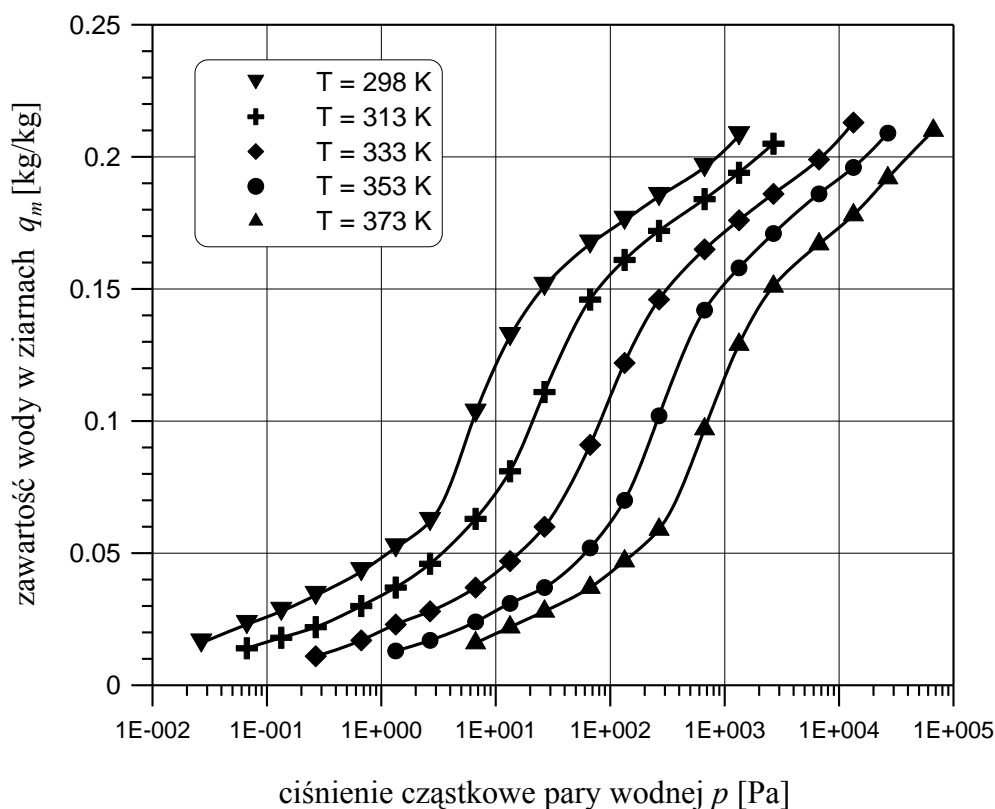
$$W = f(A) \quad (4.3)$$

przy czym

$$W = \frac{q_m}{\rho_l} \quad (4.4)$$

W powyższej zależności  $q_m$  jest masą substancji adsorbowanej przypadającą na jednostkę masy adsorbentu, a  $\rho_l$  gęstością tej substancji w stanie ciekłym. Teoria potencjałowa nie formułuje postaci zależności (4.3); może ona mieć różny charakter.

Do opracowania równania równowagi adsorpcji pary wodnej na zeolitach wykorzystano dane przedstawione w pracy [73]. Dane dotyczą zeolitu 3A najczęściej stosowanego przy odwadnianiu etanolu. Dane przedstawiono na rys. 4.2 z zaznaczeniem punktów, które użyto do obliczeń numerycznych.

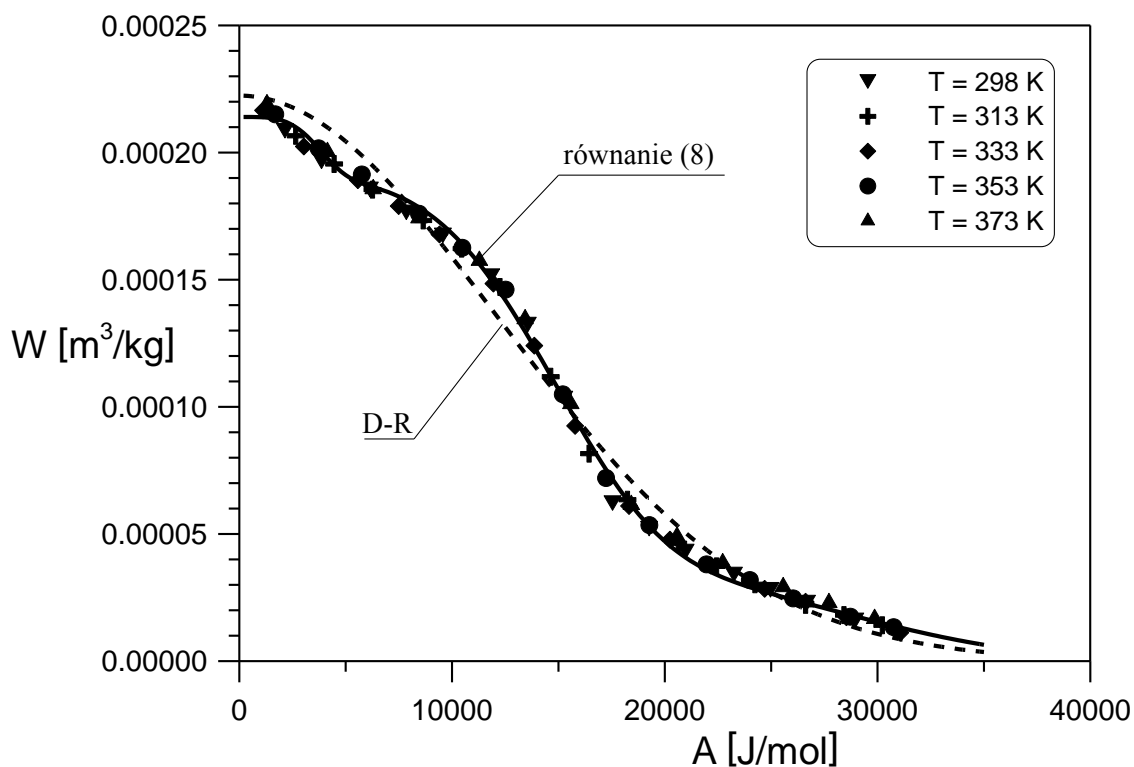


Rys.4.2. Dane równowagowe adsorpcji pary wodnej na zeolitach 3A [73]

Do obliczeń opartych na potencjałowej teorii adsorpcji należy dysponować wartościami prężności nasyconej pary wodnej oraz gęstościami wody w różnych temperaturach. Wartości te przedstawiono w tabelicy 4.1.

Tabela 4.1. Prężność pary nasyconej i gęstość wody

$T$ [K]	298	298	298	298	298
$P_{sat}$ [Pa]	3166	3166	3166	3166	3166
$\rho_l$ [kg/m <sup>3</sup> ]	997,1	997,1	997,1	997,1	997,1



Rys. 4.3. Zależność pomiędzy zawartością wody w ziarnach  $W$  a potencjałem adsorpcyjnym  $A$

Na rys. 4.3 przedstawiono zależność pomiędzy wielkościami  $W$  i  $A$ , wyznaczoną na podstawie danych z rys. 4.2. Poszczególne punkty dotyczą różnych temperatur (wyszczególnionych w legendzie rysunku). Jak widać, wszystkie punkty układają się zgodnie na jednej linii co sugeruje, że równowagę analizowanego układu daje się dobrze opisać potencjałową teorią adsorpcji.

Problem stanowi znalezienie postaci równania opisującego zależność pomiędzy wielkościami  $W$  i  $A$ . Często używa się do tego celu równania Dubinina-Raduszkiewicza (D-R):

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^2 \right] \quad (4.5)$$

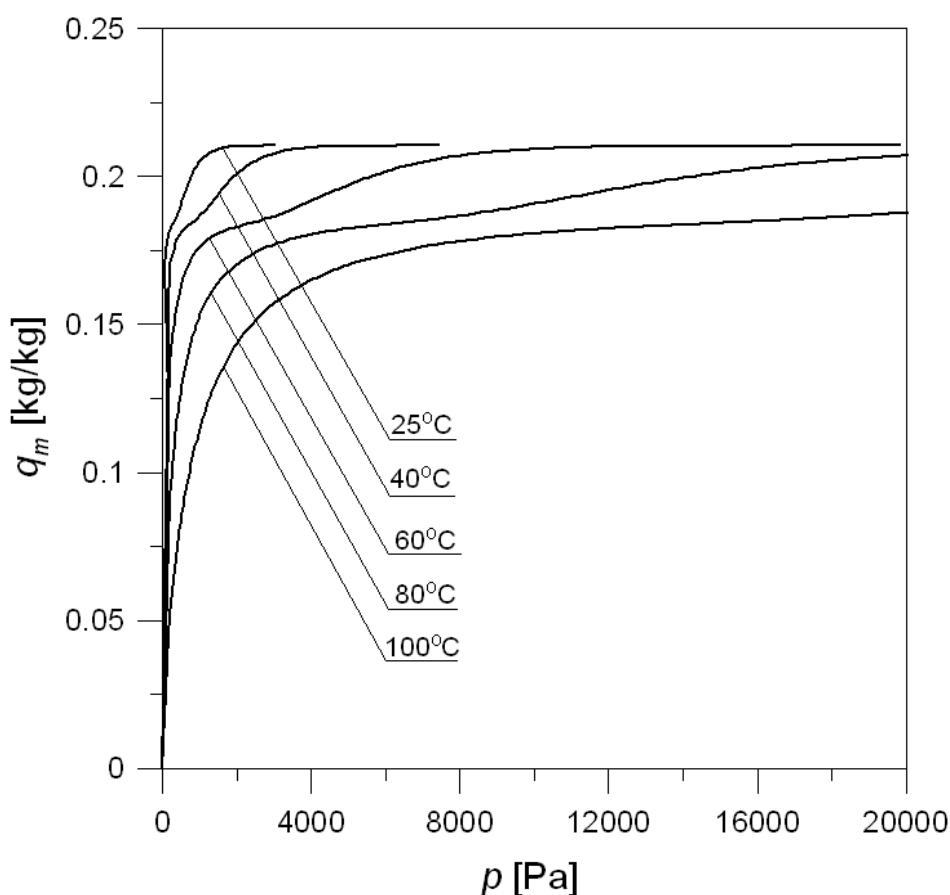
Dopasowując parametry tego równania do wartości przedstawionych na wykresie otrzymano:  $W_0 = 2,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ ,  $E = 17220 \text{ J/mol}$  [17]. Krzywą wynikającą z równania D-R przedstawiono na rys. 4.3 jako linię przerywaną.

Inną możliwością opisu równowagi jest zastosowanie równania Dubinina-Astachowa o postaci ogólnej:

$$W = W_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (4.6)$$

gdzie wykładnik  $n$  jest liczbą całkowitą z przedziału od 3 do 6. Do [72] podaje modyfikację równania Dubinina-Astachowa polegającą na zastosowaniu równania składającego się z dwóch członów:

$$W = W_{01} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_1} \right)^n \right] + W_{02} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E_2} \right)^n \right] \quad (4.7)$$



Rys. 4.4. Równowaga adsorpcji wody na zeolitach 3A

Próby zastosowania równań (4.6) i (4.7) nie dały zadowalających rezultatów. Dobrą zgodność otrzymano dopiero przy zastosowaniu równania składającego się z trzech członów i  $n = 4$ .

Wyznaczono parametry równania  $W_{01}$ ,  $W_{02}$ ,  $W_{03}$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  i  $E_3$  najlepiej dopasowujące wartości obliczeniowe do eksperymentalnych. Tak więc, równowagę adsorpcyjną pary wodnej na zeolitach 3A w zakresie temperatur od 298 K do 373 K dobrze opisuje następująca zależność:

$$W = 0,043 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{29800}\right)^4\right] + 0,147 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{15900}\right)^4\right] + 0,024 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left[-\left(\frac{A}{4100}\right)^4\right] \quad (4.8)$$

Tej zależności odpowiada na rys. 4.3 linia ciągła.

Po uwzględnieniu definicji molowego potencjału adsorpcyjnego oraz przyjęciu przeciętnej wartości gęstości wody (ciekłej) równanie równowagi ma postać:

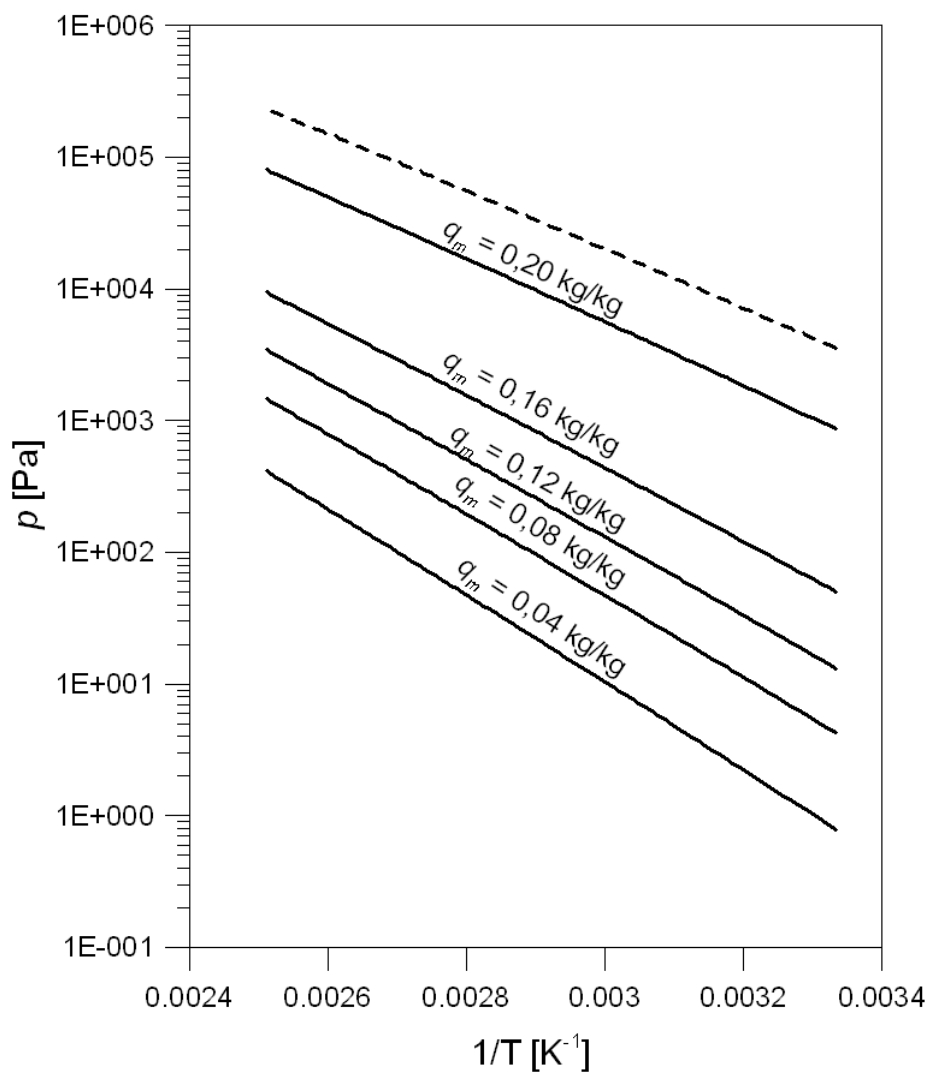
$$q_m = \sum_{i=1}^3 q_{mi} \exp\left[C_i \left(T \cdot \ln \frac{P_{sat}}{P}\right)^4\right] \quad (4.9)$$

przy czym:

$$\begin{aligned} q_{m1} &= 0,0423 \text{ kg/kg}, \\ q_{m2} &= 0,1445 \text{ kg/kg}, \\ q_{m3} &= 0,0236 \text{ kg/kg}, \\ C_1 &= 6,059 \cdot 10^{-15} \text{ K}^{-4}, \\ C_2 &= 74,76 \cdot 10^{-15} \text{ K}^{-4}, \\ C_3 &= 16,91 \cdot 10^{-12} \text{ K}^{-4}. \end{aligned}$$

Na rys. 4.4 przedstawiono graficzną interpretację zależności (4.9) w układzie współrzędnych: ciśnienie cząstkowe pary wodnej  $p$  – zawartość wody w ziarnach  $q_m$ . Parametrem na wykresie jest temperatura, a więc poszczególne linie są izotermami adsorpcji.

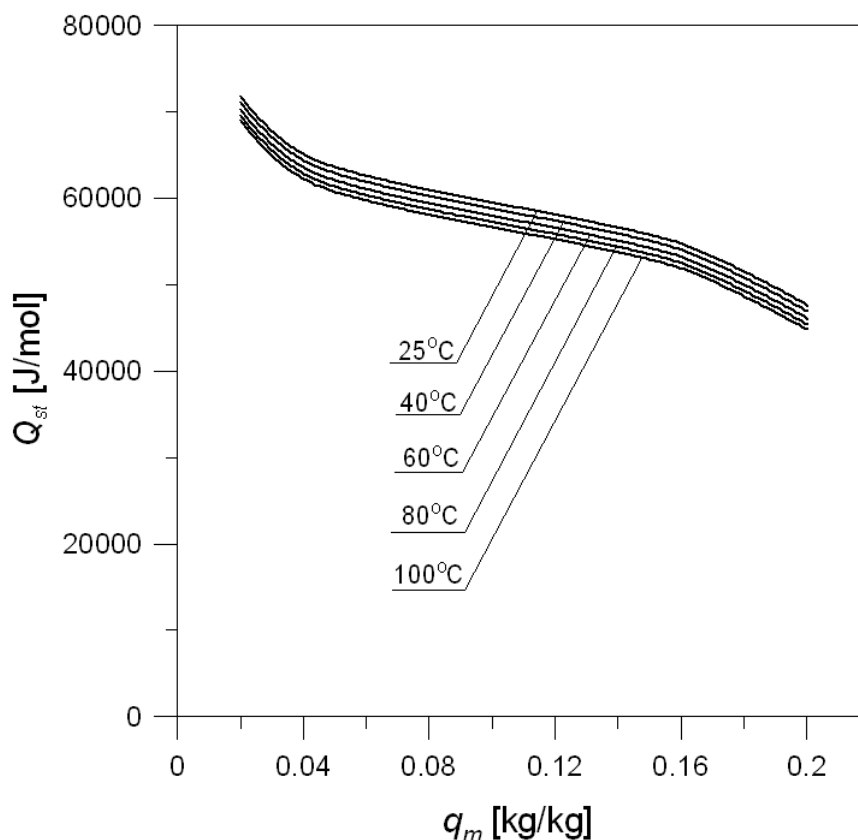
Na podstawie równania równowagi adsorpcyjnej można wyznaczyć izosteryczne ciepło adsorpcji. Izostery adsorpcji są to linie równowagi w układzie współrzędnych ciśnienie cząstkowe składnika – temperatura, dla ustalonej zawartości adsorbowanego składnika w ziarnach  $q_m$ . Izostery adsorpcji dla różnych wartości  $q_m$  przedstawiono na rys. 4.5. W układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych jest odwrotność temperatury bezwzględnej ( $1/T$ ), zaś na osi rzędnych logarytm z ciśnienia cząstkowego, izostery adsorpcji są zbliżone do linii prostych. Z równania Clausiusa - Clapeyrona wynika, że:



Rys. 4.5. Izostery adsorpcji wody na zeolitach 3A

$$Q_{st} = -R \cdot \frac{d \ln p}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \quad (4.10)$$

Tę zależność wykorzystano do wyznaczenia izosterycznego ciepła adsorpcji (rys.4.6). Jak widać, ciepło adsorpcji zależy w znacznym stopniu od zawartości wody w ziarnach oraz w znacznie mniejszym stopniu od temperatury.



Rys. 4.6. Izosteryczne ciepło adsorpcji wody na zeolitach 3A

### 4.3. Równania bilansu pędu, ciepła i masy

Przedstawione poniżej równania bilansowe oparto na następujących założeniach:

- Mieszanina składa się ze składnika inertnego (etanol) oraz adsorpcyjnie czynnego (woda),
- Mieszanina gazowa podlega prawom gazów doskonałych,
- Przepływ fazy gazowej jest tłokowy.
- Właściwości fizyczne fazy gazowej i stałej są niezależne od temperatury.
- Temperatura fazy gazowej i temperatura ziaren są w danym przekroju złoża identyczne.

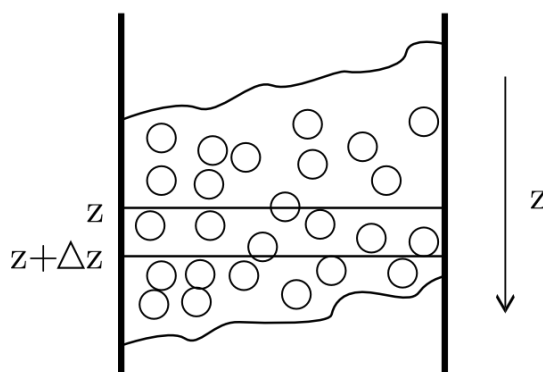
W rozważanym procesie biorą udział dwa składniki (woda i etanol w fazie parowej). Adsorpcji ulega woda przy czym jej zawartość w surowcu jest dość znaczna, a więc prędkość fazy gazowej przy przepływie przez złożo adsorbentu jest zmienna. Ponadto ilości wydzielonego ciepła są na ogół duże co wywołuje efekty termiczne wpływające istotnie na równowagę adsorpcyjną. W cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych opartych na zmianie

ciśnienia należy też uwzględnić straty ciśnienia przy przepływie fazy gazowej bowiem w etapach niskociśnieniowych straty ciśnienia stanowią istotną część ciśnienia ogólnego.

Tak więc rozważono następujące równania bilansowe:

- Ogólny bilans masowy uwzględniający zmiany prędkości przepływu fazy gazowej.
- Bilans masowy składnika ulegającego adsorpcji (woda).
- Bilans cieplny uwzględniający efekty cieplne procesów adsorpcji/desorpcji.
- Bilans pędu uwzględniający straty ciśnienia w układzie.

We wszystkich równaniach bilansowych rozważa się element złoża o polu przekroju poprzecznego  $S$  i wysokości  $\Delta z$  (rys.4.7). Iloczyn  $S \cdot \Delta z$  oznacza objętość elementu złoża. Na tę objętość składają się: objętość fazy gazowej  $S \cdot \Delta z \cdot \varepsilon$  oraz objętość fazy stałej  $S \cdot \Delta z \cdot (1 - \varepsilon)$ .



Rys.4.7. Obszar bilansowania kolumny adsorpcyjnej

#### 4.3.1. Ogólny bilans masowy

Bilans dotyczy fazy gazowej traktowanej jako całość (etanol i para wodna). Poszczególne pozycje bilansu mają wymiar molowego natężenia przepływu [mol/s].

$$[\text{dopływ mieszaniny}] - [\text{odpływ mieszaniny}] = [\text{akumulacja mieszaniny}] \quad (4.11)$$

Stąd wynika, że

$$\left( \rho_{mol} \right)_z - \left( \rho_{mol} \right)_{z+\Delta z} = \frac{d}{dt} \left[ \rho_{mol} \varepsilon S \cdot \Delta z + \frac{\bar{q}_m}{M_w} \rho_p \left( 1 - \varepsilon \right) S \cdot \Delta z \right] \quad (4.12)$$

Molowe natężenie przepływu jest iloczynem objętościowego natężenia przepływu i gęstości molowej. Stąd wynikają składniki lewej strony równania. Po prawej stronie występuje

akumulacja (molowa) jako suma akumulacji w fazie gazowej (pierwszy składnik w nawiasie klamrowym) i stałej (drugi składnik). Drugi człon w wyrazie akumulacyjnym dotyczy wyłącznie wody ponieważ etanol nie ulega adsorpcji.

Bilans przekształcono wprowadzając zależność na gęstość molową ( $\rho_{mol} = P/(RT_0)$ ) oraz na prędkość pozorną  $u = \dot{V}/S$ . Różniczkową formę uzyskuje się poprzez przejście do granicy  $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{1}{T_0} \frac{\partial (\rho_{mol} P)}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{T_0} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.13)$$

#### 4.3.2. Bilans masowy składnika ulegającego adsorpcji

Bilans dotyczy substancji adsorbowanej (wody). Poszczególne pozycje bilansu mają wymiar molowego natężenia przepływu składnika [mol składnika/s].

[dopływ składnika] – [odpływ składnika] = [akumulacja składnika] –

$$[\text{wytwarzanie składnika}] \quad (4.14)$$

Molowe natężenie przepływu składnika mieszaniny jest iloczynem objętościowego natężenia przepływu gazu, gęstości molowej gazu oraz udziału molowego składnika. Stąd wynikają człony lewej strony równania. Po prawej stronie występuje akumulacja (molowa) jako suma akumulacji w fazie gazowej (pierwszy składnik w nawiasie klamrowym) i stałej (drugi składnik). Drugi człon w wyrazie akumulacyjnym jest taki sam jak w bilansie ogólnym. Pozycja „wytwarzanie” jest zerowa ponieważ w układzie nie zachodzą reakcje chemiczne.

$$\rho_{mol} y_{mol} \Big|_z - \rho_{mol} y_{mol} \Big|_{z+\Delta z} = \frac{d}{dt} \left[ \rho_{mol} y_{mol} \varepsilon S \cdot \Delta z + \frac{\bar{q}_m}{M_w} \rho_p (-\varepsilon) S \cdot \Delta z \right] - 0 \quad (4.15)$$

Bilans przekształcono wprowadzając zależność na gęstość molową oraz na prędkość pozorną. Po przejściu do granicy  $\Delta z \rightarrow 0$  otrzymuje się:

$$\frac{1}{T_0} \frac{\partial (\rho_{mol} P y_{mol})}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{T_0} \frac{\partial (\rho_{mol} P y_{mol})}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.16)$$

Ostatecznie wykonano przekształcenia wykorzystując zależność na pochodną iloczynu oraz równanie bilansu ogólnego:

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \frac{\varepsilon P}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{M_w} (-y_{mol}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.17)$$

### 4.3.3. Bilans ciepła

Poszczególne pozycje bilansu mają wymiar natężenia przepływu ciepła [J/s = W].

$$[\text{dopływ ciepła}] - [\text{odpływ ciepła}] = [\text{akumulacja ciepła}] - [\text{wytwarzanie ciepła}] \quad (4.18)$$

Natężenie przepływu ciepła niesionego przez mieszaninę płynną jest iloczynem objętościowego natężenia przepływu, gęstości molowej, ciepła molowego oraz różnicy pomiędzy temperaturą strumienia i temperaturą odniesienia (dowolnie wybraną, ale taką samą dla strumienia wchodzącego i wychodzącego z układu). Drugi składnik w pozycji odpływ ciepła wynika ze strat cieplnych przez ścianę i ma postać równania przenikania ciepła. Iloczyn  $O \cdot \Delta z$  jest powierzchnią przenikania ciepła. Po prawej stronie występuje akumulacja ciepła jako suma akumulacji w fazie gazowej (pierwszy składnik w nawiasie klamrowym) i stałej (drugi składnik). Ostatni człon prawej strony równania dotyczy wytwarzania ciepła adsorpcji.

$$\left\{ \rho_{mol} C_{mol} (T - T_0) \right\}_{z} - \left\{ \rho_{mol} C_{mol} (T - T_0) \right\}_{z+\Delta z} + k_H (T - T_f) O \cdot \Delta z \left\{ \right. \\ \left. \frac{d}{dt} \left\{ \rho_{mol} \varepsilon + c_p \rho_p (-\varepsilon) \right\} \cdot \Delta z \cdot T \right\} \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{Q}_{st}}{M_w} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} S \cdot \Delta z \quad (4.19)$$

Uwzględniono zależność:  $O = \pi \cdot d_c$  i po przejściu do granicy  $\Delta z \rightarrow 0$  otrzymano:

$$\frac{1}{T_0} \frac{\partial \left[ P (T - T_0) \right]}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{T_0} \frac{\partial (PT)}{\partial t} + \frac{c_p \rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{C_{mol}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \\ \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{Q}_{st} R}{C_{mol} M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4k_H R}{d_c C_{mol}} (T - T_f) = 0 \quad (4.20)$$

Po przekształceniach:

$$\frac{1}{T_0} \frac{\partial (PT)}{\partial z} + \left[ \frac{\varepsilon P}{T_0} + \frac{c_p \rho_p (-\varepsilon) R}{C_{mol}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\rho_p (-\varepsilon) Q_{st} R}{C_{mol} M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4k_H R}{d_c C_{mol}} (-T_f) = 0 \quad (4.21)$$

#### 4.3.4. Bilans pędu

Pęd jest iloczynem masy i prędkości zaś przepływ pędu (ilość pędu w jednostce czasu) jest siłą działającą w kierunku osiowym. Tak więc poszczególne pozycje bilansu mają wymiar natężenia przepływu pędu tj. siły [N].

$$[\text{dopływ pędu}] - [\text{odpływ pędu}] = [\text{akumulacja pędu}] \quad (4.22)$$

Siła jest iloczynem ciśnienia  $P$  i powierzchni zorientowanej prostopadle do kierunku jej działania. Ta powierzchnia jest iloczynem pola przekroju poprzecznego złoża  $S$  i porowatości złoża  $\varepsilon$  ponieważ płyn wypełnia tylko część  $\varepsilon$  całkowitego przekroju poprzecznego złoża. Drugi człon w pozycji odpływ pędu wynika ze strat ciśnienia wywołanych tarcieniem przy przepływie gazu przez złożo ziarniste. Wyraz w nawiasie prawej strony równania jest pędem zawartym w objętości złoża  $S \cdot \Delta z$ .

$$P S \varepsilon \Big|_z - \left[ P S \varepsilon \Big|_{z+\Delta z} - \Delta P_t S \varepsilon \right] = \frac{d}{dt} (\rho \varepsilon S \cdot \Delta z) \quad (4.23)$$

Równanie bilansu pędu przekształcono wykorzystując zależność na gęstość gazu doskonałego ( $\rho = PM/(RT_0)$ ) oraz przechodząc do granicy  $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial P_t}{\partial z} + \frac{M}{RT_0} \frac{\partial (\rho u)}{\partial t} = 0 \quad (4.24)$$

#### 4.4. Równania modelu matematycznego procesu

W niniejszej pracy przedstawiono 2 modele matematyczne procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej. Pierwszy z nich dotyczy adsorpcji izotermicznej, drugi zaś – nieizotermicznej.

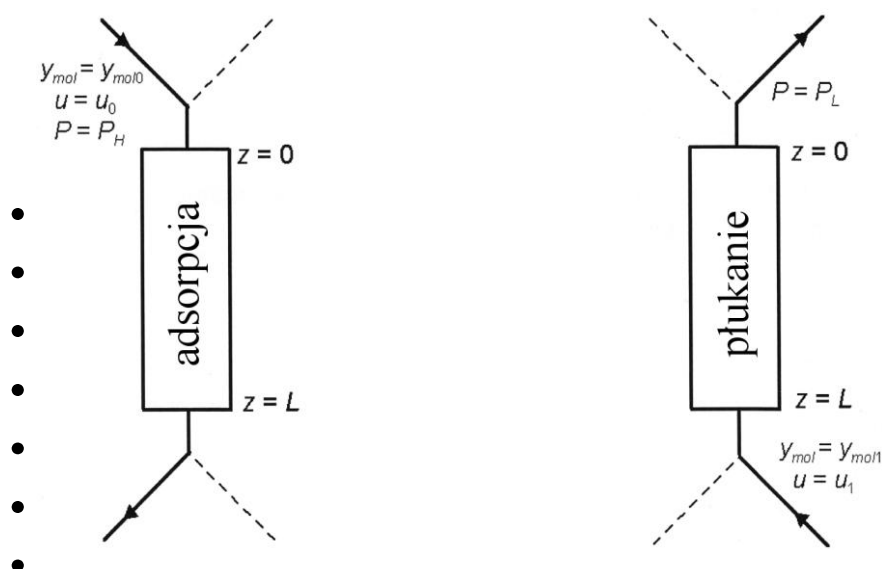
Model adsorpcji izotermicznej wykorzystano przy analizie wyników badań przedstawionych w pracach [15] i [74]. Badania te, opisane w rozdziale 5.1, zostały

przeprowadzone w warunkach izotermicznych. W modelu tym uwzględniono bilans pędu co wynikało ze stosowania próżni podczas regeneracji złoża.

Przy symulacji cyfrowej procesu wykorzystywano natomiast model nieizotermiczny ponieważ w tym przypadku główną uwagę skierowano na efekty cieplne procesu.

W obydwu modelach równowagę adsorpcyjną opisano równaniem Dubinina-Raduszkiewicza, a do opisu kinetyki procesu wykorzystano równanie LDF Glueckaufa [75].

#### 4.4.1. Proces izotermiczny



Rys. 4.8. Warunki brzegowe w cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym

Model procesu oparto na następujących założeniach:

- Opory przenoszenia masy w fazie gazowej są pomijalnie małe,
- Ziarna mają kształt kulisty,
- Temperatury obydwu faz są niezmiennie w czasie i w przestrzeni,
- Stratę ciśnienia gazu przy przepływie przez złożo ziarniste można opisać równaniem Erguna,
- Cykl składa się z dwóch etapów: adsorpcji prowadzonej pod ciśnieniem  $P_H$  i płukania prowadzonego pod ciśnieniem  $P_L$ ,
- Podczas adsorpcji kolumna jest zasilana surowcem w przekroju  $z = 0$ , ciśnienie w tym przekroju wynosi  $P_H$ , (rys. 4.8)

- Podczas płukania kolumna jest zasilana czynnikiem płuczącym w przekroju  $z = L$ , zaś ciśnienie w przekroju  $z = 0$  wynosi  $P_L$  ( $P_L < P_H$ ). (rys. 4.8)
- Właściwości fizyczne fazy gazowej i stałej oraz parametry kinetyczne procesu są niezależne od temperatury.

W równaniach modelu występują następujące zależności bilansowe:

- ogólny bilans masowy (zmienna  $u$ ),
- bilans masowy składnika adsorpcyjnie czynnego (zmienna  $y_{mol}$ ),
- bilans pędu (zmienna  $P$ ).

Ogólny bilans masowy wynika z równania (4.13):

$$\frac{u}{P} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) RT_0}{M_w} \cdot \frac{1}{P} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.25)$$

Bilans masowy składnika ulegającego adsorpcji (woda) jest następujący (zależność (4.17)):

$$u \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) RT_0}{M_w} \cdot \frac{1}{P} (-y_{mol}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.26)$$

Równanie bilansu pędu ma postać:

$$\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial P_t}{\partial z} + \frac{M}{RT_0} \frac{\partial (Pu)}{\partial t} = 0 \quad (4.27)$$

przy czym zgodnie z równaniem Erguna:

$$\frac{\Delta P_t}{L} = - \frac{\partial P_t}{\partial z} = \frac{150\mu (-\varepsilon)}{d_p^2 \varepsilon^3} u + \frac{1,75 (-\varepsilon) \rho}{d_p \varepsilon^3} u^2 \quad (4.28)$$

Powyższe równania dotyczą etapu adsorpcji. Dla etapu płukania, ze względu na kierunek przepływu przeciwny względem współrzędnej  $z$ , należy zmienić znak w wyrażeniach zawierających różniczkę  $\partial z$  na przeciwny.

Równowagę adsorpcyjną opisano równaniem Dubinina-Raduszkiewicza:

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[ -b \left( T \cdot \ln \frac{P_{sat}}{P y_{mol}} \right)^2 \right] \quad (4.29)$$

Kinetykę przenoszenia masy w ziarnie opisano przybliżonym równaniem z liniową siłą napędową Linear Driving Force (LDF):

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = \kappa_s a (\bar{q}_m^* - \bar{q}_m) \quad (4.30)$$

przy czym

$$\kappa_s a = \Omega \frac{D_s}{R_p^2} \quad (4.31)$$

Dla ziaren kulistych  $\Omega = 15$ .

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

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{mol} = 0 \quad (4.32)$$

Warunki początkowe dla poszczególnych etapów są określone poprzez koniec etapu poprzedzającego (z wyjątkiem adsorpcji w pierwszym cyklu dla której obowiązuje warunek (4.32)). Dla adsorpcji warunki początkowe dla obydwu faz są następujące:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = \bar{q}_m^{purge}, \quad y_{mol} = y_{mol}^{purge} \quad (4.33)$$

Warunki początkowe dla etapu płukania mają postać:

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = \bar{q}_m^{ads}, \quad y_{mol} = y_{mol}^{ads} \quad (4.34)$$

Warunki brzegowe dla etapu adsorpcji są określone poprzez wartości dotyczące zasilania układu adsorpcyjno-desorpcyjnego (rys. 4.8):

$$z = 0, \quad t \geq 0; \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad u = u_0, \quad P = P_H \quad (4.35)$$

Warunki brzegowe dla etapu płukania są określone następująco (rys. 4.8):

$$z = 0, \quad t \geq 0; \quad P = P_L \quad (4.36a)$$

$$z = L, \quad t \geq 0; \quad y_{mol} = y_{mol1}, \quad u = u_1 \quad (4.36b)$$

#### 4.4.2. Proces nieizotermiczny

Model procesu nieizotermicznego oparto na następujących założeniach:

- Opory przenoszenia masy w fazie gazowej są pomijalnie małe.
- Ziarna mają kształt kulisty,
- Straty ciśnienia gazu przy przepływie przez złożę 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 stałej oraz parametry kinetyczne procesu są niezależne od temperatury.
- Ciepło adsorpcji jest stałe

Przy założeniach przyjętych powyżej istnieją 2 równania bilansowe modelu:

- równanie bilansu masy składnika adsorbującego się (zmienna  $y_{mol}$ )
- równanie bilansu ciepła (zmienna  $T$ )

Równanie bilansu masy dla wody ma postać:

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial z} + \frac{\varepsilon P}{T_0} \frac{\partial y_{mol}}{\partial t} + \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (4.37)$$

Równanie bilansu ciepła:

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial T}{\partial z} + \left[ \frac{\varepsilon P}{T_0} + \frac{c_p \rho_p (-\varepsilon) \bar{R}}{C_{mol}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\rho_p (-\varepsilon) \bar{Q}_{st} R}{C_{mol} M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4k_H R}{d_c C_{mol}} (-T_f) = 0 \quad (4.38)$$

Równanie równowagi adsorpcyjnej

$$q_m^* = q_{ms} \exp \left[ -b \left( T \cdot \ln \frac{P_{sat}}{P y_{mol}} \right)^2 \right] \quad (4.39)$$

Równanie kinetyki adsorpcji

$$\frac{d\bar{q}_m}{dt} = k_s a (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (4.40)$$

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

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{mol} = 0, \quad T = T_0 \quad (4.41)$$

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

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \\ \bar{q}_m = q_m^{purge}(z, t_{purge}), \quad y_{mol} = y_{mol}^{purge}(z, t_{purge}), \quad T = T^{purge}(z, t_{purge}) \quad (4.42)$$

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

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \\ \bar{q}_m = q_m^{ads}(z, t_{ads}), \quad y_{mol} = y_{mol}^{ads}(z, t_{ads}), \quad T = T^{ads}(z, t_{ads}) \quad (4.43)$$

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

$$z = 0, \quad t \geq 0; \quad y_{mol} = y_{mol0}, \quad T = T_0 \quad (4.44)$$

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

$$z = L, \quad t \geq 0; \quad y_{mol} = y_{mol}^{ads}(z, t), \quad T = T^{ads}(z, t) \quad (4.45)$$

Wartości prędkości przepływu fazy gazowej oraz ciśnienie są stałe w trakcie trwania poszczególnych etapów i wynoszą dla adsorpcji:  $u = u_0$ ,  $P = P_H$ , zaś dla płukania:  $u = u_1$ ,  $P = P_L$ .

## 4.5. Rozwiązanie równań modelu

### 4.5.1. Zmienne bezwymiarowe

Wprowadza się następujące zmienne bezwymiarowe. Bezwymiarowa współrzędna długości złoża:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (4.46)$$

przy czym  $L$  jest długością (wysokością) złoża.

Bezwymiarowy czas jest zdefiniowany następująco:

$$\tau = \frac{u_0 t}{\varepsilon L} \quad (4.47)$$

Bezwymiarowe stężenie w fazie gazowej zdefiniowano następująco:

$$Y = \frac{y_{mol}}{y_{mol0}} \quad (4.48)$$

Bezwymiarową zawartość składnika w ziarnie  $Q$  oparto na zawartości równowagowej  $q_{m0}$  względem ciśnienia cząstkowego składnika i temperatury na wlocie do adsorbera:

$$Q = \frac{\bar{q}_m}{q_{m0}} \quad (4.49)$$

przy czym  $q_{m0}$  wynosi

$$q_{m0} = q_{ms} \exp \left[ -b \left( T_0 \cdot \ln \frac{P_n}{P_H y_{mol0}} \right)^2 \right] \quad (4.50)$$

Podobnie zdefiniowano bezwymiarowe stężenie równowagowe w ziarnie:

$$Q^* = \frac{q_m^*}{q_{m0}} \quad (4.51)$$

Bezwymiarowa temperatura wynosi:

$$\mathcal{G} = \frac{T}{T_0} \quad (4.52)$$

Bezwymiarową prędkość gazu zdefiniowano następująco:

$$U = \frac{u}{u_0} \quad (4.53)$$

przy czym  $u_0$  jest prędkością pozorną gazu na wlocie w etapie adsorpcji.

Bezwymiarowe ciśnienie odniesiono do ciśnienia stosowanego w etapie adsorpcji:

$$\Pi = \frac{P}{P_H} \quad (4.54)$$

#### 4.5.2. Model procesu izotermicznego w postaci bezwymiarowej

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych do równań (4.25-4.36) uzyskano następujące zależności. Bezwymiarowe równanie ogólnego bilansu masowego:

$$\frac{U}{\Pi} \frac{\partial \Pi}{\partial Z} + \frac{\partial U}{\partial Z} + \frac{1}{\Pi} \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \frac{A_1}{\Pi} \frac{\partial Q}{\partial \tau} = 0 \quad (4.55)$$

Bezwymiarowe równanie bilansu masowego składnika adsorpcyjnie czynnego:

$$U \frac{\partial Y}{\partial Z} + \frac{\partial Y}{\partial \tau} + \frac{A_1}{\Pi} \left( A_2 - Y \frac{\partial Q}{\partial \tau} \right) = 0 \quad (4.56)$$

Bezwymiarowe równanie bilansu pędu:

$$\frac{\partial \Pi}{\partial Z} + A_3 U + A_4 \Pi U^2 + A_5 \left( \Pi \frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} \right) = 0 \quad (4.57)$$

Równanie równowagi przekształcone do postaci bezwymiarowej jest następujące:

$$Q^* = A_7 \exp \left( A_6 \left[ \ln P_{sat} - \ln \left( P_H y_{mol0} \Pi Y \right) \right] \right) \quad (4.58)$$

Bezwymiarowe równanie kinetyki adsorpcji ma postać:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = A_8 (Q^* - Q) \quad (4.59)$$

Warunki graniczne w postaci bezwymiarowej są następujące. Bezwymiarowe warunki początkowe przed rozpoczęciem procesu (cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego):

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \quad Q = 0, \quad Y = 0 \quad (4.60)$$

Bezwymiarowe warunki początkowe dla etapu adsorpcji są następujące:

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \quad Q = Q^{purge}, \quad Y = Y^{purge} \quad (4.61)$$

Bezwymiarowe warunki początkowe dla etapu płukania:

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \quad Q = Q^{ads}, \quad Y = Y^{ads} \quad (4.62)$$

Bezwymiarowe warunki brzegowe dla etapu adsorpcji są następujące:

$$Z = 0, \quad \tau \geq 0; \quad Y = 1, \quad U = 1, \quad \Pi = 1 \quad (4.63)$$

zaś dla płukania:

$$Z = 0, \quad \tau \geq 0; \quad \Pi = \frac{P_L}{P_H} \quad (4.64a)$$

$$Z = 1, \quad \tau \geq 0; \quad Y = \frac{y_{mol1}}{y_{mol0}}, \quad U = \frac{u_1}{u_0} \quad (4.64b)$$

W powyższych równaniach bezwymiarowe stałe wynoszą:

$$A_1 = \frac{\rho_p (-\varepsilon) RT_0 q_{m0}}{\varepsilon P_H M_w}, \quad A_2 = \frac{1}{y_{mol0}}, \quad A_3 = \frac{150 \mu (-\varepsilon) u_0 L}{d_p^2 \varepsilon^3 P_H},$$

$$A_4 = \frac{1,75 (-\varepsilon) M_{et} u_0^2 L}{d_p \varepsilon^3 RT_0}, \quad A_5 = \frac{M_{et} u_0^2}{RT_0 \varepsilon}, \quad A_6 = b T_0^2, \quad (4.65)$$

$$A_7 = \exp \left[ \frac{1}{A_6} \ln \left( \frac{P_{sat}}{P_H y_{mol0}} \right) \right], \quad A_8 = \frac{L \varepsilon a}{u_0}$$

#### 4.5.3. Model procesu nieizotermicznego w postaci bezwymiarowej

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych do równań (4.37-4.45) otrzymano równanie bilansu składnika ulegającego adsorpcji:

$$U\Pi \frac{\partial Y}{\partial Z} + \Pi \frac{\partial Y}{\partial \tau} + B_1 \frac{\partial Q}{\partial \tau} = 0 \quad (4.66)$$

Równanie bilansu cieplnego:

$$U\Pi \frac{\partial \vartheta}{\partial Z} + \left( \Pi + B_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} - B_3 \frac{\partial Q}{\partial \tau} + B_4 \vartheta - B_8 \right) = 0 \quad (4.67)$$

Równanie równowagi przekształcone do postaci bezwymiarowej jest następujące:

$$Q^* = B_7 \exp \left\{ B_6 \vartheta^2 \left[ \ln P_{sat} - \ln \left( P_H y_{mol0} \Pi Y \right) \right] \right\} \quad (4.68)$$

Bezwymiarowe równanie kinetyki adsorpcji ma postać:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = \Omega B_5 \left( Q^* - Q \right) \quad (4.69)$$

Warunki graniczne w postaci bezwymiarowej są następujące:

Warunki początkowe przed rozpoczęciem procesu:

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \quad Q = 0, \quad Y = 0, \quad \vartheta = 1 \quad (4.70)$$

Warunki początkowe dla adsorpcji:

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \\ Q = Q^{purge}(\zeta, \tau_{purge}), \quad Y = Y^{purge}(\zeta, \tau_{purge}), \quad \vartheta = \vartheta^{purge}(\zeta, \tau_{purge}) \quad (4.71)$$

Warunki początkowe dla płukania:

$$0 \leq Z \leq 1, \quad \tau = 0; \\ Q = Q^{ads}(\zeta, \tau_{ads}), \quad Y = Y^{ads}(\zeta, \tau_{ads}), \quad \vartheta = \vartheta^{ads}(\zeta, \tau_{ads}) \quad (4.72)$$

Warunki brzegowe dla adsorpcji:

$$Z = 0, \quad \tau \geq 0; \quad Y = 1, \quad \mathcal{G} = 1 \quad (4.73)$$

Warunki brzegowe dla płukania:

$$Z = 1, \quad \tau \geq 0; \quad Y = Y^{ads}(\tau), \quad \mathcal{G} = \mathcal{G}^{ads}(\tau) \quad (4.74)$$

Wartości bezwymiarowych prędkości przepływu fazy gazowej oraz bezwymiarowych ciśnień są stałe w trakcie trwania poszczególnych etapów i wynoszą dla adsorpcji:  $U = 1$ ,  $\Pi = 1$ , zaś dla płukania:  $U = \gamma$ ,  $\Pi = P_L/P_H$ .

Bezwymiarowe stałe wynoszą:

$$B_1 = \frac{\rho_p (-\varepsilon) RT_0 q_{m0}}{\varepsilon P_H M_w y_{m00}}; \quad B_2 = \frac{c_p \rho_p (-\varepsilon) RT_0}{C_{mol} \varepsilon P_H};$$

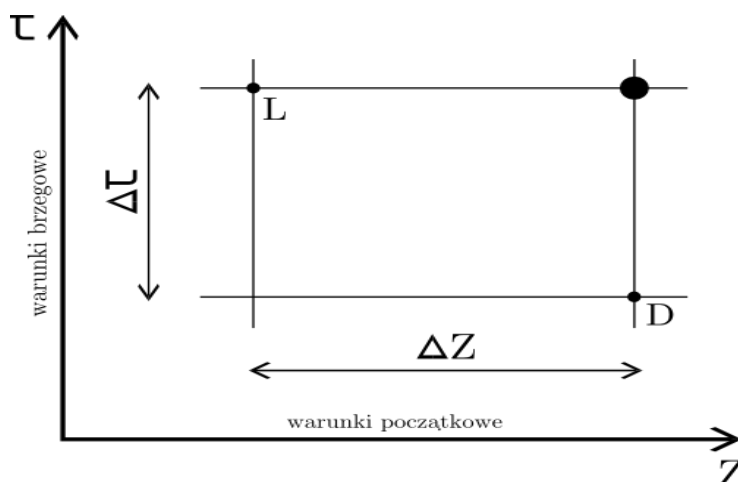
$$B_3 = \frac{\rho_p (-\varepsilon) R Q_{st} q_{m0}}{C_{mol} \varepsilon P_H M_w}; \quad B_4 = \frac{4k_H RT_0 L}{C_{mol} P_H u_0 d_c}; \quad (4.75)$$

$$B_5 = \frac{L \varepsilon a_s}{u_0}; \quad B_6 = b T_0^2;$$

$$B_7 = \frac{q_{ms}}{q_{m0}}; \quad B_8 = \frac{T_f}{T_0}$$

#### 4.5.4. Zastosowanie metody różnic skończonych do rozwiązywania równań modelu procesu izotermicznego

Schemat objaśniający idee metody różnic skończonych przedstawiono na rys. 4.9.



Rys. 4.9. Schemat objaśniający metodę różnic skończonych

W metodzie różnic skończonych za pochodne podstawia się ilorazy różnicowe:

$$\frac{\partial Y}{\partial Z} \cong \frac{Y - Y_L}{\Delta Z} \quad \frac{\partial Y}{\partial \tau} \cong \frac{Y - Y_D}{\Delta \tau}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} \cong \frac{Q - Q_D}{\Delta \tau} \quad (4.76)$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial Z} \cong \frac{\Pi - \Pi_L}{\Delta Z} \quad \frac{\partial \Pi}{\partial \tau} \cong \frac{\Pi - \Pi_D}{\Delta \tau}$$

$$\frac{\partial U}{\partial Z} \cong \frac{U - U_L}{\Delta Z} \quad \frac{\partial U}{\partial \tau} \cong \frac{U - U_D}{\Delta \tau}$$

Po podstawieniu zależności (4.76) do (4.55-4.64) otrzymuje się równania modelu w postaci algebraicznej:

- ogólny bilans masowy:

$$U(\Pi - \Pi_L) + \Pi(U - U_L) + B(\Pi - \Pi_D) + A_1 B(Q - Q_D) = 0 \quad (4.77)$$

- bilans masowy składnika adsorpcyjnie czynnego:

$$U(\Pi - Y_L) + B_1(\Pi - Y_D) - A_1 A_2 B(Q - Q_D) - A_1 A_2 Y(Q - Q_D) = 0 \quad (4.78)$$

- bilans pędu:

$$\Pi - \Pi_L + A_3 U \cdot \Delta Z + A_4 \Pi U^2 \cdot \Delta Z + A_5 B(\Pi - U_D) + A_5 B U(\Pi - \Pi_D) = 0 \quad (4.79)$$

- równanie kinetyki adsorpcji:

$$Q - Q_D = A_8 (Q^* - Q) \Delta \tau \quad (4.80)$$

Równania (4.77-4.80) przekształcono do postaci stosowanej w algorytmie obliczeń. Z równania (4.79) obliczono  $\Pi$ :

$$\Pi = \frac{\Pi_L + U(A_5 B \Pi_D - A_3 \cdot \Delta Z)}{1 + A_4 U^2 \cdot \Delta Z + A_5 B(U - U_D)} \quad (4.81)$$

Podstawienie powyższej zależności do (4.77) daje:

$$aU^3 + bU^2 + cU + d = 0 \quad (4.82)$$

gdzie:

$$a = A_4 \Pi_L \cdot \Delta Z \quad (4.82a)$$

$$b = 2A_5 B (\Pi_L - \Pi_D) + 2A_3 \cdot \Delta Z + A_4 B [\Pi_D - A_1 Q - Q_D] \Delta Z \quad (4.82b)$$

$$c = A_5 B^2 [\Pi_D - A_1 Q - Q_D] + A_5 B (U_L \Pi_D - U_D \Pi_L) - \Pi_L + A_3 (B - U_L) \Delta Z \quad (4.82c)$$

$$d = B [\Pi_D - A_1 Q - Q_D] - A_5 B U_D - \Pi_L (B - U_L) \quad (4.82d)$$

Przekształcenie równania (4.77) prowadzi do:

$$Y = \frac{\Pi (U_L + B Y_D) - A_1 A_2 B (Q - Q_D)}{\Pi (U + B) - A_1 B (Q - Q_D)} \quad (4.83)$$

Algorytm obliczeń wewnątrz komórki (rys. 4.9) jest następujący:

- Zakłada się wartość  $Q^*$
- Oblicza się  $Q$  wg (4.80)
- Oblicza się  $U$  wg (4.82)
- Oblicza się  $\Pi$  wg (4.81)
- Oblicza się  $Y$  wg (4.83)
- Oblicza się  $Q_1^*$  wg (4.58)
- Oblicza się wartość funkcji  $f(Q^*) = Q^* - Q_1^*$

#### 4.5.5. Zastosowanie metody różnic skończonych do rozwiązywania równań modelu procesu nieizotermicznego

Do rozwiązania równań modelu zastosowano metodę różnic skończonych, zastępując pochodne ilorazami różnicowymi. Poszczególne pochodne przybliżono następująco:

$$\frac{\partial Y}{\partial Z} \cong \frac{Y - Y_L}{\Delta Z} \quad \frac{\partial Y}{\partial \tau} \cong \frac{Y - Y_D}{\Delta \tau}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} \cong \frac{Q - Q_D}{\Delta \tau} \quad (4.84)$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial Z} \cong \frac{\vartheta - \vartheta_L}{\Delta Z} \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} \cong \frac{\vartheta - \vartheta_D}{\Delta \tau}$$

Po uwzględnieniu powyższych podstawień w równaniach (4.66-4.74) otrzymuje się następujące równania algebraiczne:

$$UII \frac{Y - Y_L}{\Delta Z} + II \frac{Y - Y_D}{\Delta \tau} + B_1 \frac{Q - Q_D}{\Delta \tau} = 0 \quad (4.85)$$

$$UII \frac{\vartheta - \vartheta_L}{\Delta Z} + (I + B_2) \frac{\vartheta - \vartheta_D}{\Delta \tau} - B_3 \frac{Q - Q_D}{\Delta \tau} + B_4 (Q - B_8) = 0 \quad (4.86)$$

$$\frac{Q - Q_D}{\Delta \tau} = B_5 (Q^* - Q) \quad (4.87)$$

W celu rozwiązania układu równań nieliniowych (4.85-4.87, 4.68) ze względu na niewiadome:  $Q$ ,  $Q^*$ ,  $Y$  i  $\vartheta$  należy dokonać następujących przekształceń. Bezwymiarowe stężenie w ziarnie oblicza się z równania wynikającego z (4.87):

$$Q = \frac{B_5 Q^* \cdot \Delta \tau + Q_D}{B_5 \cdot \Delta \tau + 1} \quad (4.88)$$

Bezwymiarową temperaturę można wyznaczyć z równania wynikającego z przekształcenia zależności (4.86):

$$\vartheta = \frac{UII \vartheta_L + (I + B_2) \vartheta_D + B_3 B (Q - Q_D) + B_4 B_8 \cdot \Delta Z}{UII + (I + B_2) + B_4 \cdot \Delta Z} \quad (4.89)$$

Z równania (4.85) obliczono  $Y$ :

$$Y = \frac{UY_L + BY_D - \frac{B_1 B (Q - Q_D)}{II}}{U + B} \quad (4.90)$$

Algorytm obliczeń wewnątrz elementarnej komórki jest następujący:

- a). Zakłada się wartość  $Q^*$
- b). Oblicza się  $Q$  wg wzoru (4.88)
- c). Oblicza się  $g$  wg wzoru (4.89)
- d). Oblicza się  $Y$  wg wzoru (4.90)
- e). Oblicza się  $Q_1^*$  wg wzoru (4.68)
- f) Oblicza się wartość funkcji  $f(Q^*) = Q^* - Q_1^*$

Problem rozwiązania algebraicznego układu równań nieliniowych (4.85-4.87, 4.68) został więc sprowadzony do rozwiązania pojedynczego równania nieliniowego:

$$f(Q^*) = 0 \quad (4.91)$$

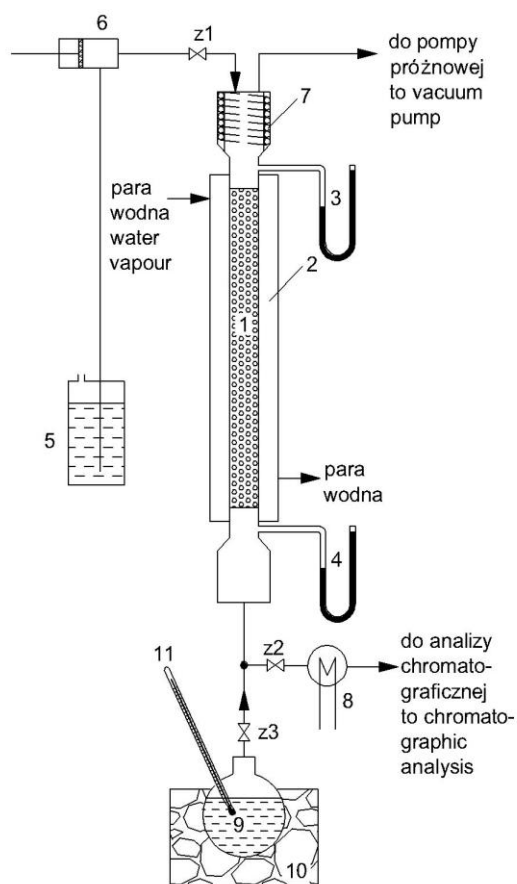
Należy wspomnieć o różnicy w całkowaniu numerycznym równań modelu pomiędzy etapem adsorpcji, a etapem płukania. W etapie adsorpcji warunki początkowe dla wszystkich zmiennych ( $y_{mol}$ ,  $u$ ,  $P$ ) są określone w jednym punkcie tj. dla  $z = 0$ . Dla płukania takiej prawidłowości nie ma i problem jest bardziej złożony. W celu przeprowadzenia obliczeń dla etapu płukania należało zastosować metodę iteracyjną: zakładano próbnie wartość ciśnienia  $P$  ( $P > P_L$ ) dla  $z = L$  i całkowano równania modelu dotąd aż dla  $z = 0$  wartość ciśnienia stała się zgodna z warunkiem brzegowym  $P = P_L$ .

## 5. WERYFIKACJA MODELU MATEMATYCZNEGO

Przedstawiony w poprzednim rozdziale model matematyczny procesu poddano weryfikacji. Wykorzystano w tym celu wyniki pomiarów przedstawione w pracy [15]. W niniejszym rozdziale przedstawiono analizę wyników badań procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej składającej się z dwóch etapów: adsorpcji pod ciśnieniem atmosferycznym i płukania prowadzonego pod obniżonym ciśnieniem. Porównano wyniki doświadczalne z obliczeniowymi.

### 5.1. Sposób prowadzenia pomiarów [15]

Głównym elementem instalacji przedstawionej na rys. 5.1 była kolumna adsorcyjna 1 z płaszczem grzejnym 2.



Rys. 5.1. Schemat instalacji doświadczalnej

1 – kolumna, 2 – płaszcz grzejnny, 3 – pompka dozująca, 4 – odparowywacz,  
5 – skraplacz, 6 – zbiornik z etanolem płuczącym

Kolumna miała średnicę 13,6 mm i była wypełniona ziarnami zeolitu 3A. Jako surowiec do adsorpcji był stosowany roztwór etanolu zawierający 24,2 % molowych wody.

Podczas etapu adsorpcji surowiec dozowano ze zbiornika 5 za pomocą pompki 6. Przepływ odbywał się w kierunku z góry do dołu. Roztwór przepływał przez ogrzewaną warstwę 7 wypełnioną szklanymi pierścieniami, w której odparowywał. Podczas przepływu par etanolu i wody przez złożę zeolitowe adsorpcji ulegała tylko woda. Opuszczające kolumnę pary etanolu były skraplane w chłodnicy 8, a odwodniony etanol był gromadzony w odbieralniku. Stąd pobierano próbki do analizy chromatograficznej.

Regeneracja złoża następowała w etapie płukania. W tym etapie stosowano przedmuch złoża parami czynnika płuczającego, którym był bezwodny etanol znajdujący się w zbiorniku 9. Podczas etapu płukania złoża przepływ par etanolu był w kierunku z dołu do góry. Górny koniec kolumny był połączony z pompą próżniową. Zarówno podczas etapu adsorpcji jak i płukania temperatura w kolumnie adsorpcyjnej wynosiła 100°C.

Po zakończonym etapie płukania pompę próżniową odłączano i wymontowywano kolumnę z instalacji. Następnie zeolit z kolumny adsorpcyjnej wysypywano do kilku (6–8) naczynek wagowych, starając się zachować współmierne ilości zeolitu. Po zważeniu zeolit prażono przez 3 godziny w temperaturze 375°C. Po ochłodzeniu frakcje zeolitu ponownie ważono uzyskując masy adsorbentu całkowicie pozbawionego wody. Różnica masy zeolitu przed i po prażeniu określała ilość wody, która pozostawała w ziarnach zeolitu po ostatnim etapie cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego.

## 5.2. Porównanie wyników pomiarów z pracy [74] z wynikami obliczeń

Porównanie wyników eksperymentalnych z wynikami otrzymanymi przez rozwiązanie równań modelu matematycznego procesu przedstawiono na rys. 5.2-5.9. Wielkości eksperymentalne oznaczono symbolami, zaś wartości obliczeniowe przedstawiono liniami ciągłymi. Na rys. 5.2 przedstawiono wyniki serii próbnej, za pomocą których sprawdzono poprawność stosowanej metody wyznaczenia profili zawartości adsorbentu w złożu adsorbentu. Ta seria dotyczyła tylko etapu adsorpcji; po jego zakończeniu wyznaczano profil zawartości adsorbentu w złożu, przy czym proces prowadzono również po przebicciu złoża (stosunek czasu trwania procesu do stechiometrycznego czasu adsorpcji wynosił  $t_{ads}/t_{st} = 1,37$ ). Otrzymany profil prawidłowo odzwierciedla sposób prowadzenia procesu: nasycenie złoża było jednorodne i całkowite.

Serie I-IV dotyczyły sekwencji adsorpcja-płukanie, przy czym profile zawartości adsorbentu wyznaczano po zakończonym etapie płukania. W I, II i IV serii pomiarowej

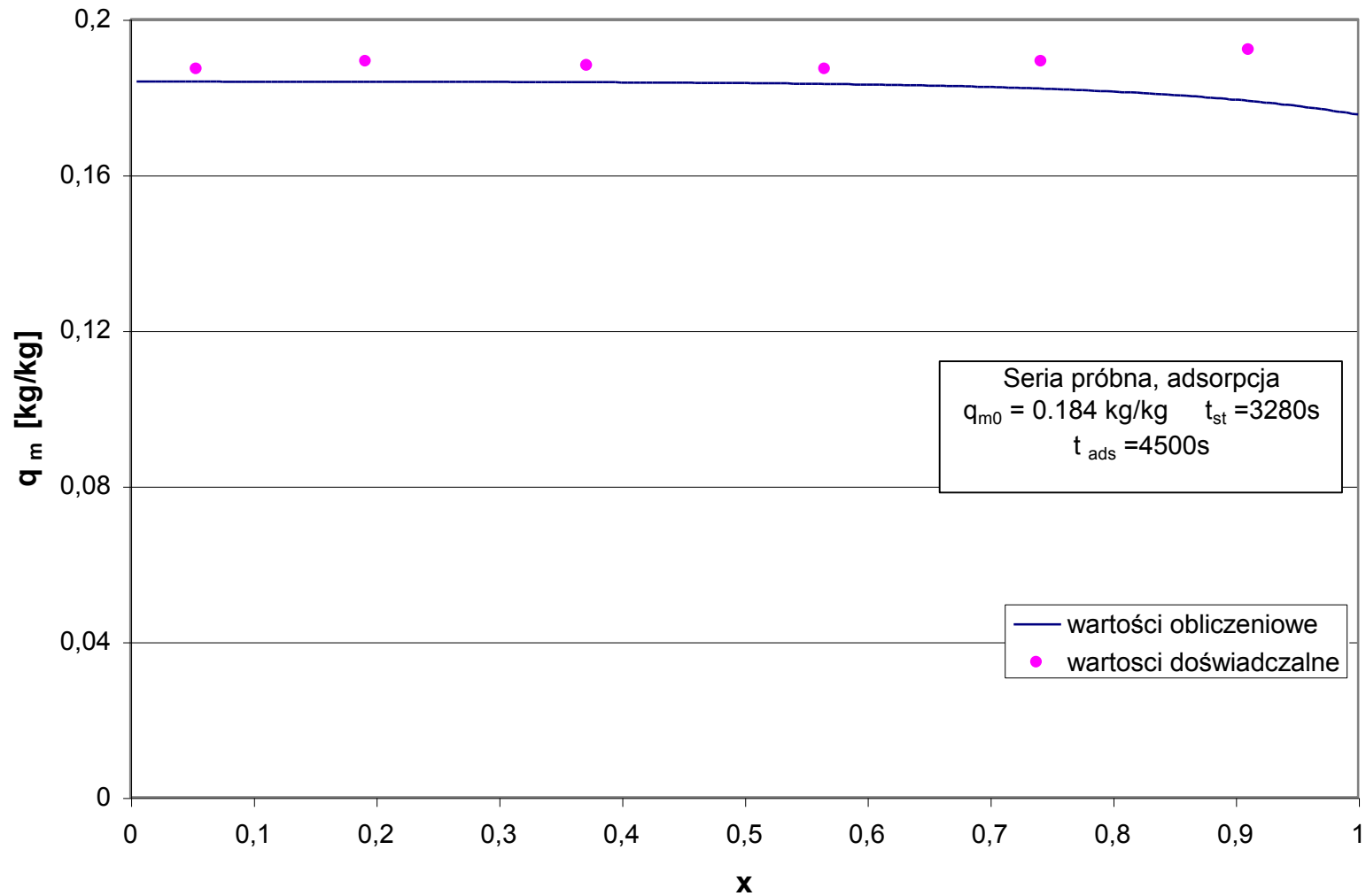
w etapie adsorpcji wyznaczano również krzywe przebiecia. Wyniki otrzymane w I serii pomiarowej przedstawiono na rys. 5.3 i 5.4. W tej serii adsorpcję przerwano przed przebieciem złoża ( $t_{ads}/t_{st} = 0,68$ ), co potwierdzają wyniki przedstawione na rys. 5.3. Z rys. 5.4 widać, że podczas adsorpcji nie osiągnięto całkowitego nasycenia złoża (linia przerywana). Po adsorpcji prowadzono przez 1200 s płukanie złoża przy natężeniu przepływu etanolu  $24,6 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Rys. 5.4 dotyczy profilu zawartości wody w złożu po etapie płukania. Kształt profilu pokazuje, że w wyniku etapu płukania nie osiągnięto całkowitej regeneracji złoża. Zostało ono zregenerowane tylko w pobliżu wlotu czynnika płuczącego.

W dalszych seriach pomiarowych adsorpcję prowadzono do praktycznie całkowitego nasycenia złoża. Krzywą przebiecia wyznaczoną dla serii II przedstawiono na rys. 5.5. Adsorpcję prowadzono przez 5670 s z natężeniem przepływu  $50 \text{ cm}^3/\text{h}$  ( $t_{ads}/t_{st} = 1,34$ ). Jak widać, nastąpiło przebiecie złoża i stężenie wody na wylocie zrównało się z wartością wlotową. Na tej podstawie można przyjąć, że po etapie adsorpcji złoże było całkowicie nasycone (co potwierdzono doświadczalnie w odrębnym pomiarze). Czas płukania wynosił 900 s, a natężenie przepływu etanolu płuczącego  $78,5 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Z rys. 5.6, na którym przedstawiono profil zawartości wody w złożu po etapie płukania widać, że tym etapie otrzymuje się profil zawartości adsorbentu znacznie bardziej jednorodny niż w serii I. Wynika to zarówno z innego kształtu profilu na początku płukania jak również z większej prędkości fazy gazowej.

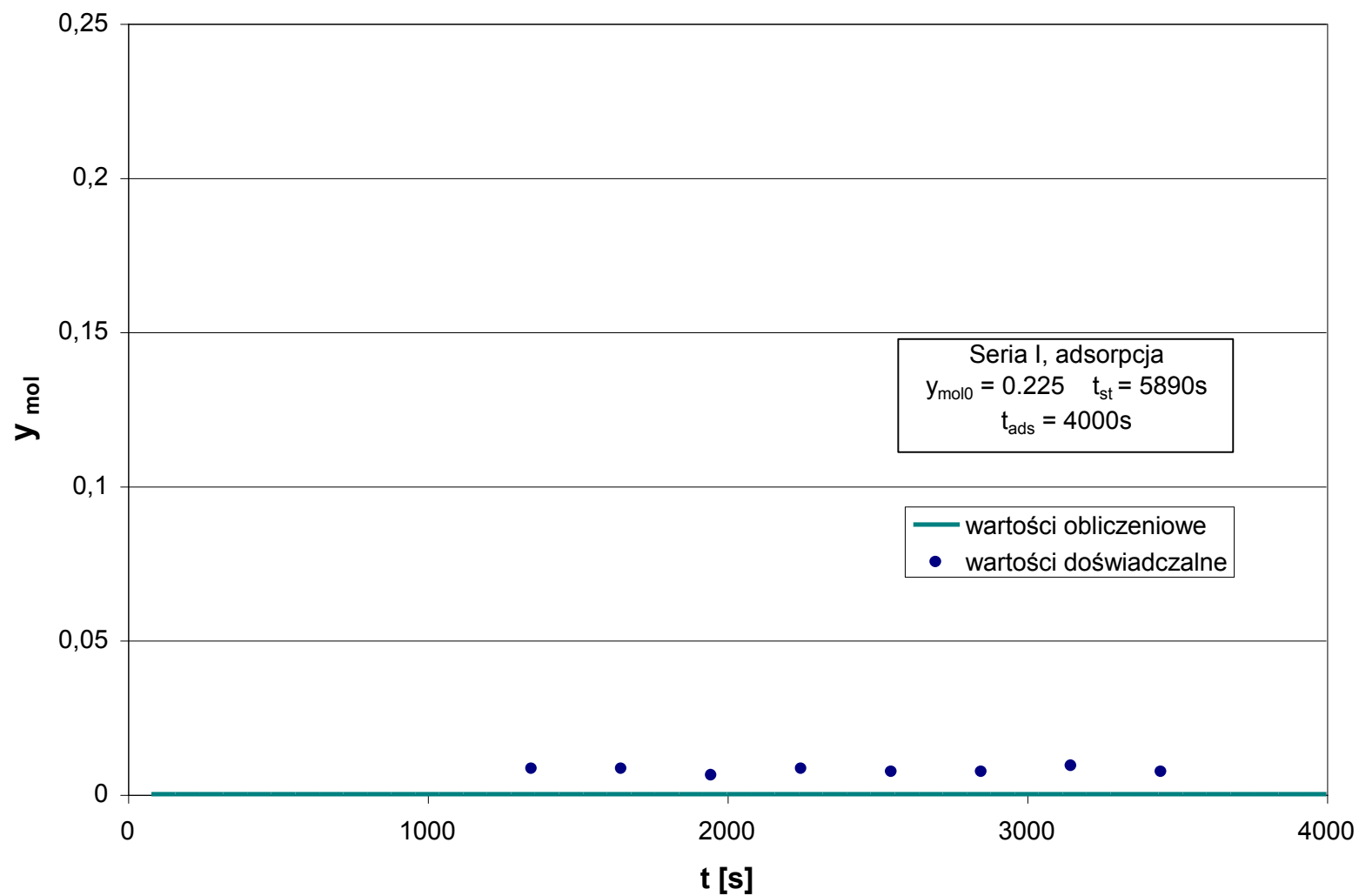
Podobne warunki procesu stosowano w serii III. Otrzymany profil przedstawiono na rys. 5.7. W seriach pomiarowych II i III odległość pomiędzy profilami dotyczącymi początku i końca etapu płukania jest znaczna, co wynika ze stosunkowo długiego czasu trwania procesu płukania.

W IV serii pomiarowej zastosowano w porównaniu z seriami II i III znacznie krótszy czas płukania (300 s). Spowodowało to pogorszenie stopnia regeneracji złoża. Linie profili odpowiadające początkowej i końcowej chwili płukania na rys. 5.9 leżą znacznie bliżej siebie niż na rys. 5.6 i 5.7.

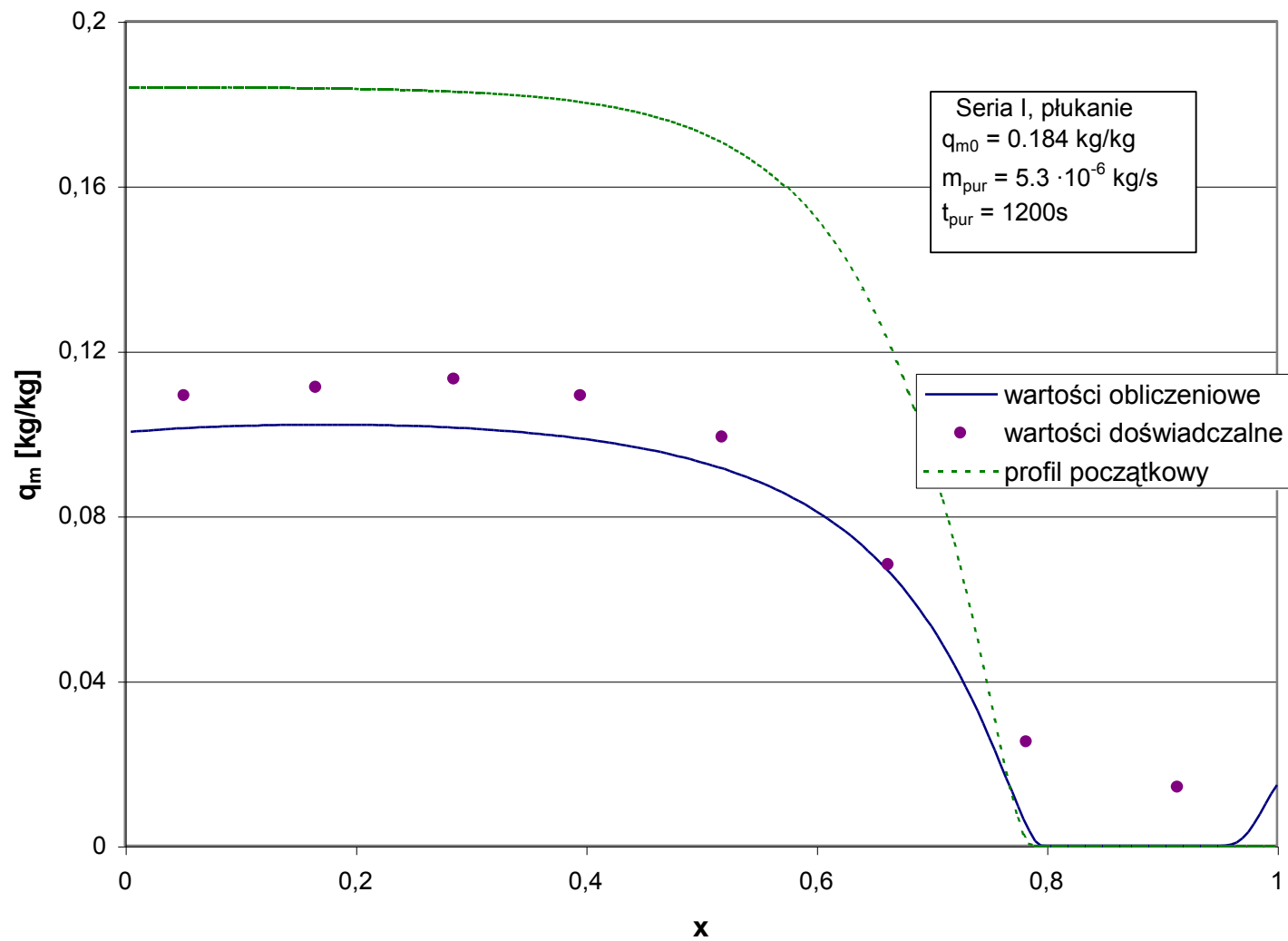
We wszystkich omówionych seriach pomiarowych zgodność wartości doświadczalnych i obliczeniowych jest zadowalająca. Można więc uznać, że model przedstawiony w rozdziale 4 dobrze odzwierciedla przebieg procesu w warunkach rzeczywistych. Model ten może zatem być użyty w dalszej części pracy do symulacji procesu odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej.



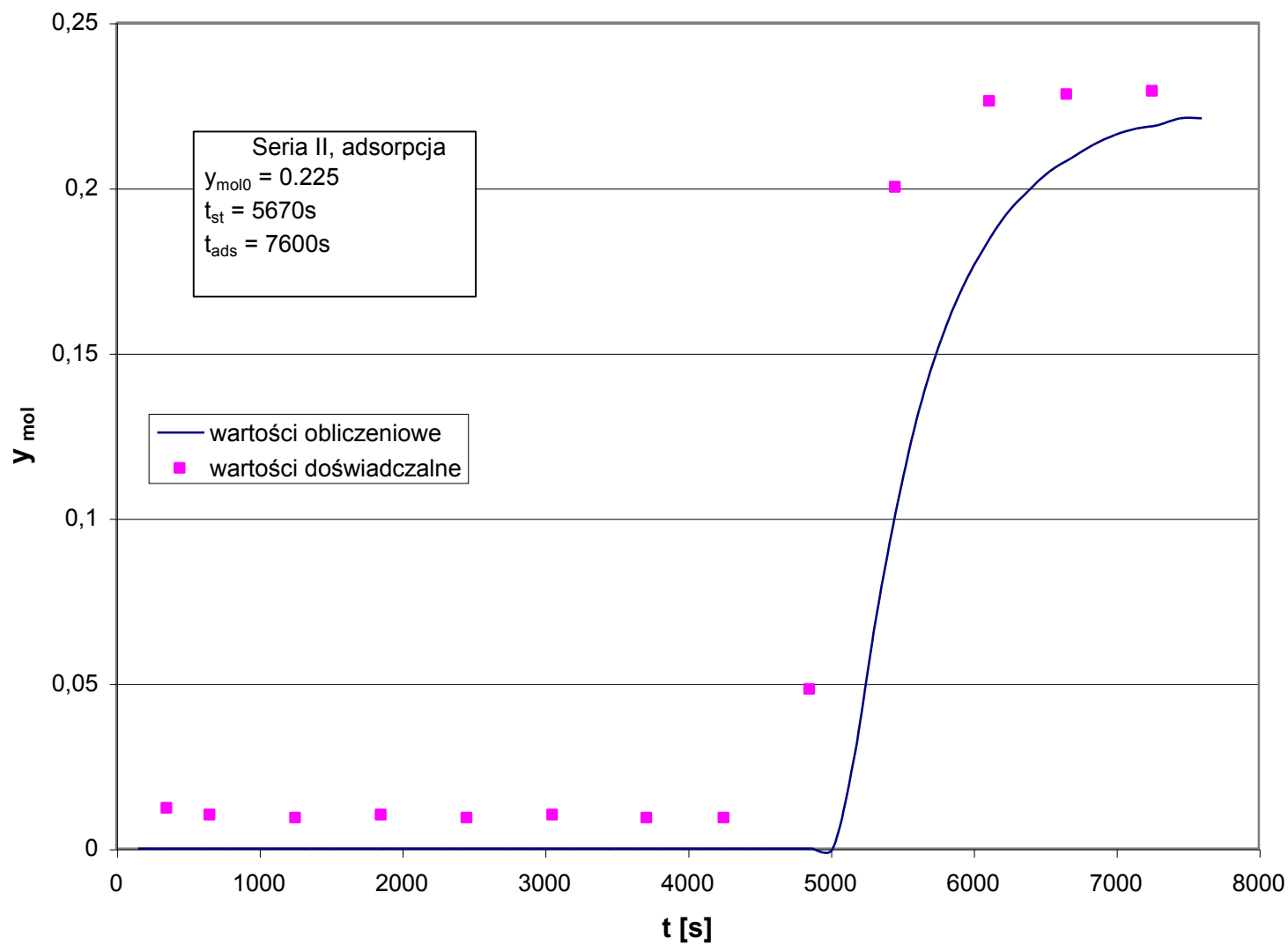
Rys.5.2. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie adsorpcji – seria próbna



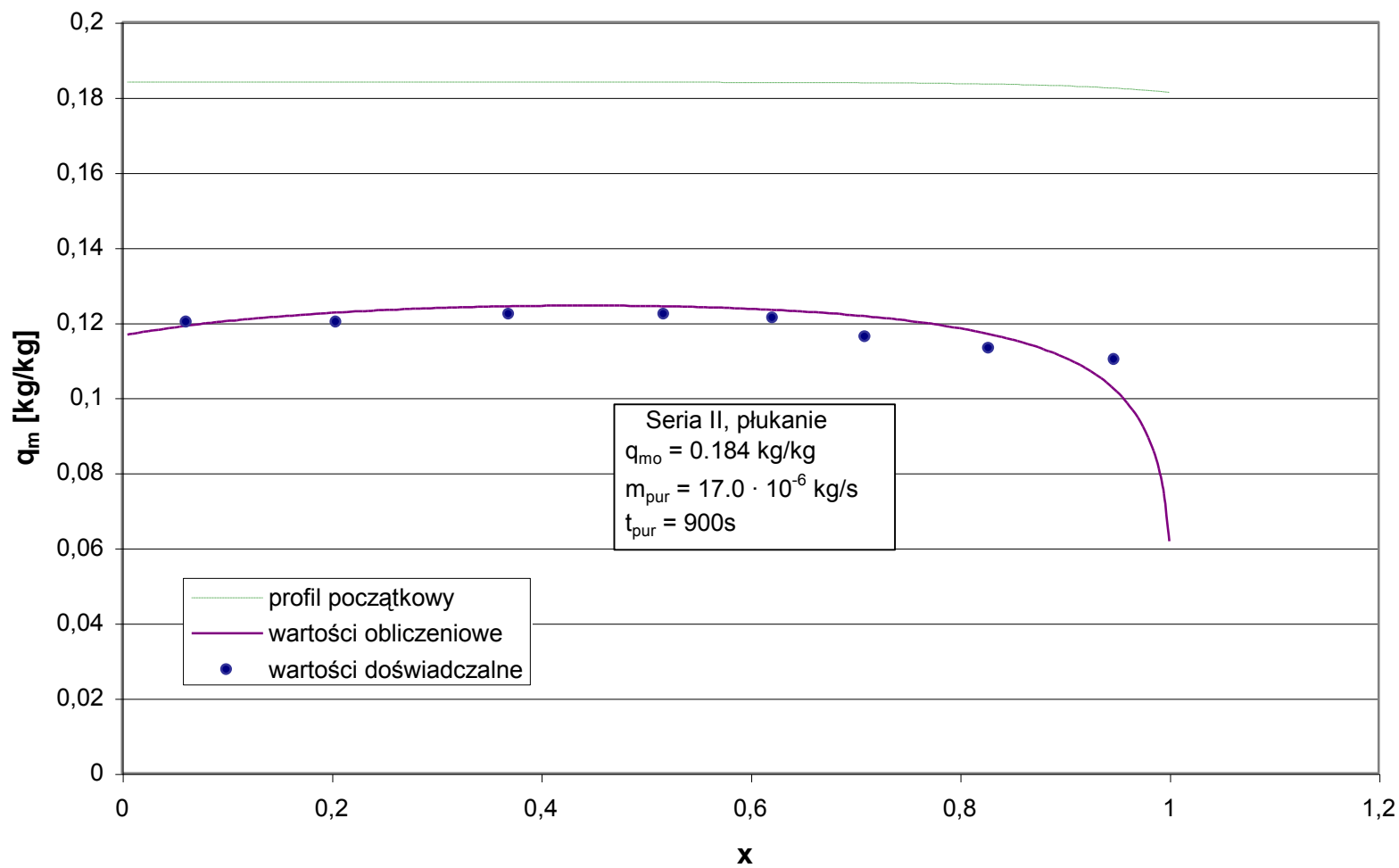
Rys.5.3. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria I



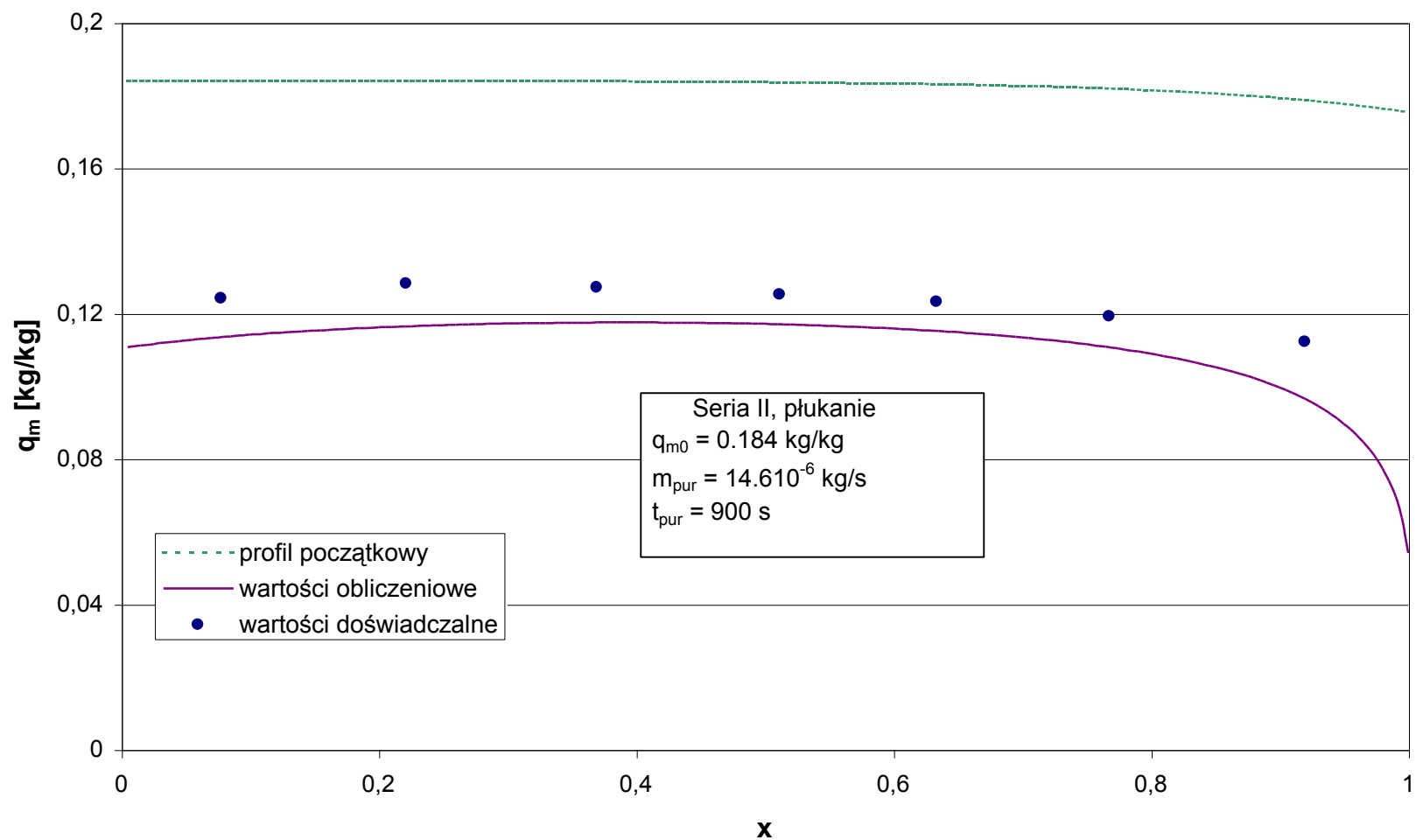
Rys.5.4. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria I



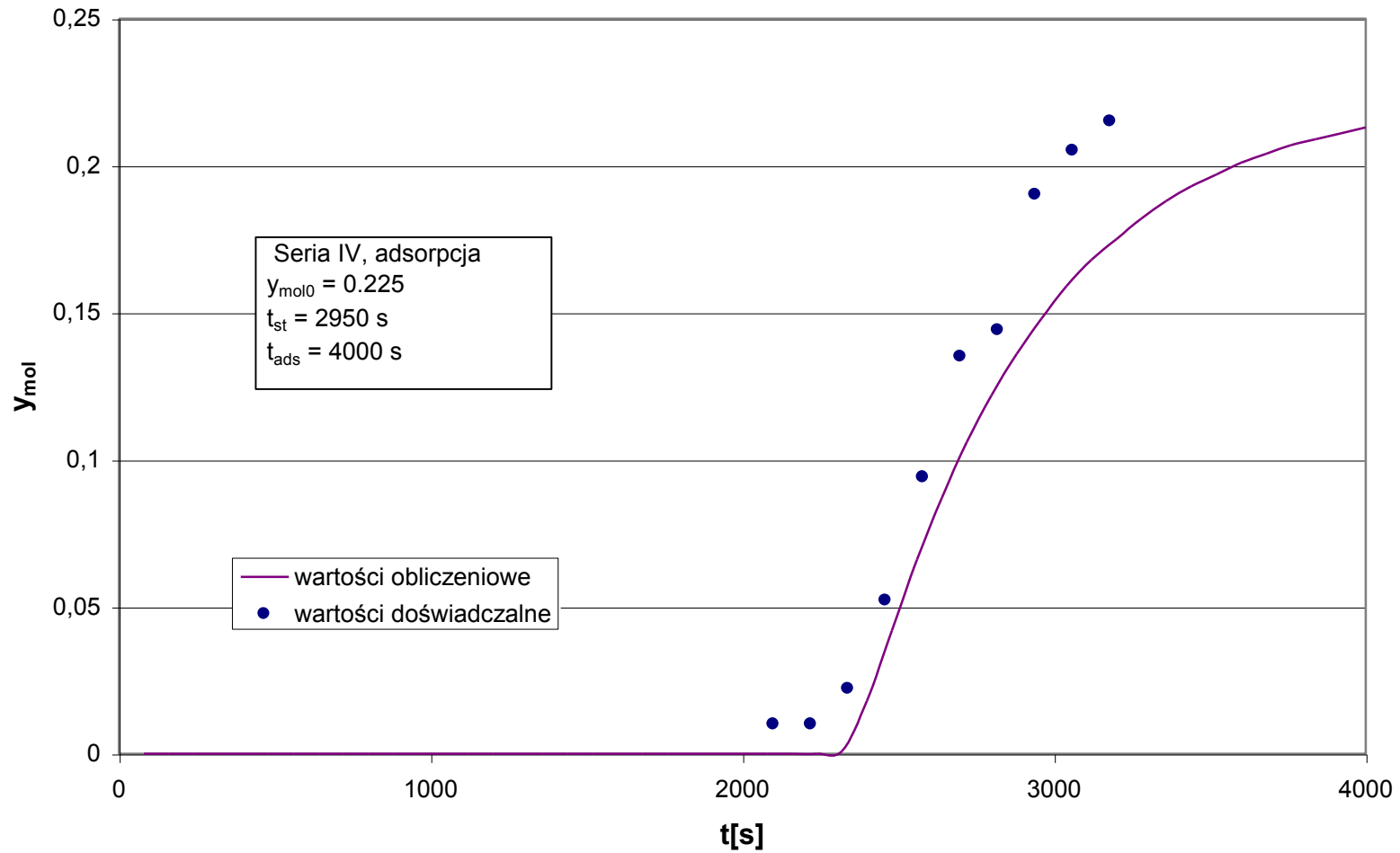
Rys.5.5. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria II



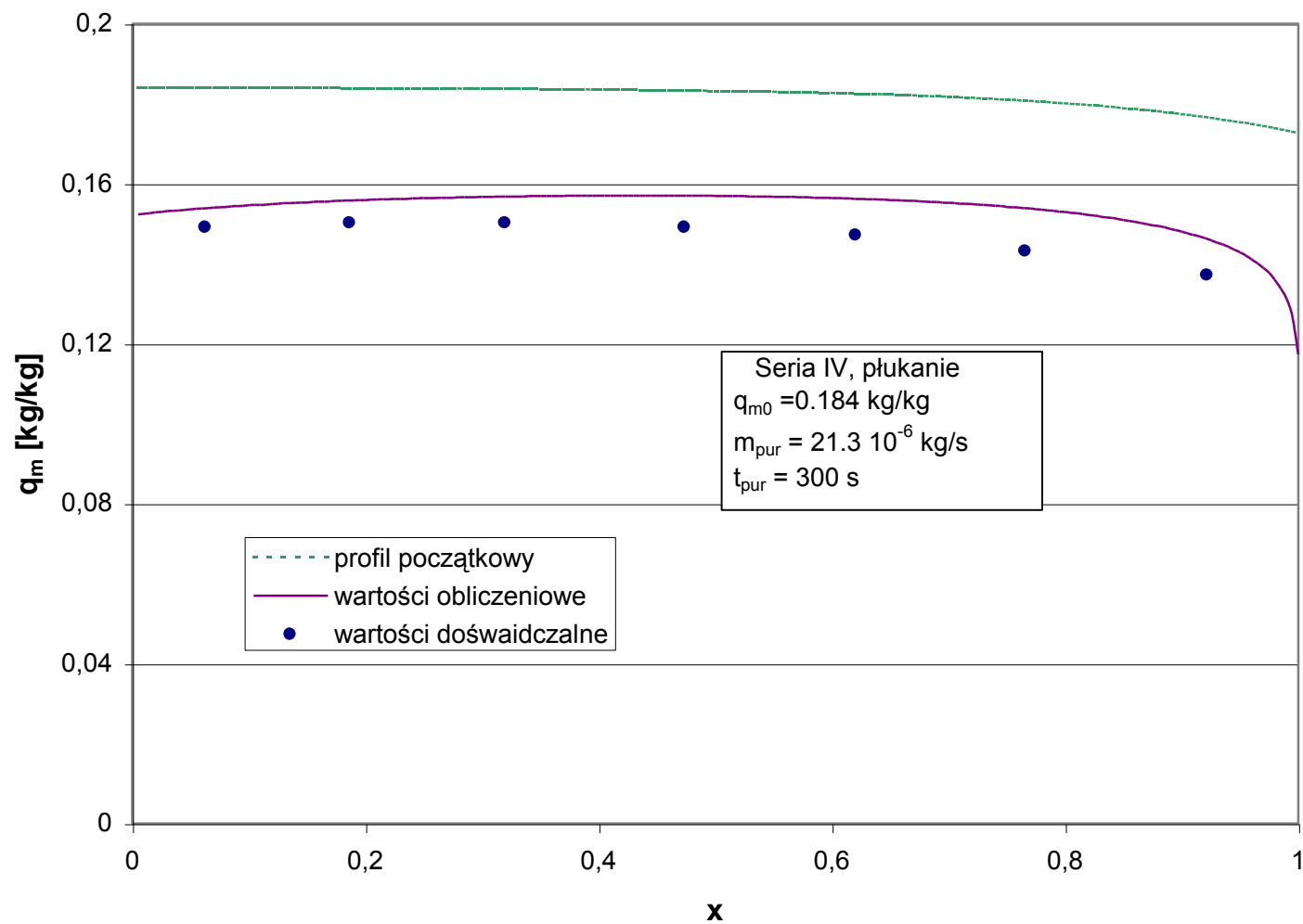
Rys.5.6. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria II



Rys.5.7. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria III



Rys.5.8. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria IV



Rys.5.9. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria IV

## 6. SYMULACJA CYFROWA PROCESU PSA

W niniejszym rozdziale przeprowadzono symulację cyfrową procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu. Do symulacji wykorzystano modele matematyczne przedstawione w rozdziale 4.

Ważnym zagadnieniem w obliczeniach symulacyjnych było ustalenie osiągnięcia przez układ cyklicznego stanu ustalonego. Temu zagadnieniu poświęcono znaczną część niniejszego rozdziału.

Poprzez porównanie wyników otrzymanych przez symulację z wynikami uzyskiwanymi w instalacjach przemysłowych uzyskano potwierdzenie prawidłowości stosowanego modelu matematycznego procesu. Ponadto przebadano jakościowo wpływ poszczególnych parametrów procesu na czystość otrzymywanego produktu (odwodnionego etanolu).

### 6.1. Kryterium zbieżności do cyklicznego stanu ustalonego

W obliczeniach numerycznych cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych istnieje problem prawidłowego zakończenia obliczeń przy osiągnięciu cyklicznego stanu ustalonego.

W cyklicznym procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym etap adsorpcji zostaje przerwany zanim składnik adsorpcyjnie czynny pojawi się na wylocie ze złoża adsorbentu. Etap regeneracji jest natomiast przerywany zanim złożo zostanie w pełni oczyszczone. Tak więc, zakładając, że w chwili rozpoczęcia procesu cyklicznego adsorbent był pozbawiony wody, drugi cykl zachodzi w innych warunkach niż pierwszy, trzeci - w innych niż drugi itd. Po pewnej liczbie cykli różnice pomiędzy kolejnymi etapami procesu cyklicznego stają się coraz mniejsze i układ osiąga cykliczny stan ustalony.

Kryterium osiągania cyklicznego stanu ustalonego może być rozmaicie formułowane. Jedną z możliwości wynika z analizy profili stężeń wody w złożu po zakończeniu kolejnych etapów np. adsorpcji (sposób 1). W cyklicznym stanie ustalonym te profile powinny być w kolejnych cyklach takie same. Inną możliwością jest wyznaczanie masy składnika adsorpcyjnie czynnego przenoszonego z fazy do fazy w etapach adsorpcji i regeneracji w poszczególnych cyklach (sposób 2). Dla cyklicznego stanu ustalonego te masy muszą być równe dla adsorpcji i regeneracji.

W pierwszym sposobie w obliczeniach numerycznych wykorzystywano podział wysokości złoza na  $n$  części, wynikający ze stosowanej metody numerycznej. Tak więc profil stężeń można przedstawić jako wektor  $n$ -elementowy. Układ osiąga cykliczny stan ustalony jeżeli dwa wektory  $A$  i  $B$ , określające profile stężeń po dwóch kolejnych etapach adsorpcji, będą miały identyczne współrzędne. Praktycznie kryterium sformułowano następująco:

- o wyznaczano wektor  $C$  będący różnicą wektorów  $A$  i  $B$

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} - \mathbf{B} \quad (6.1)$$

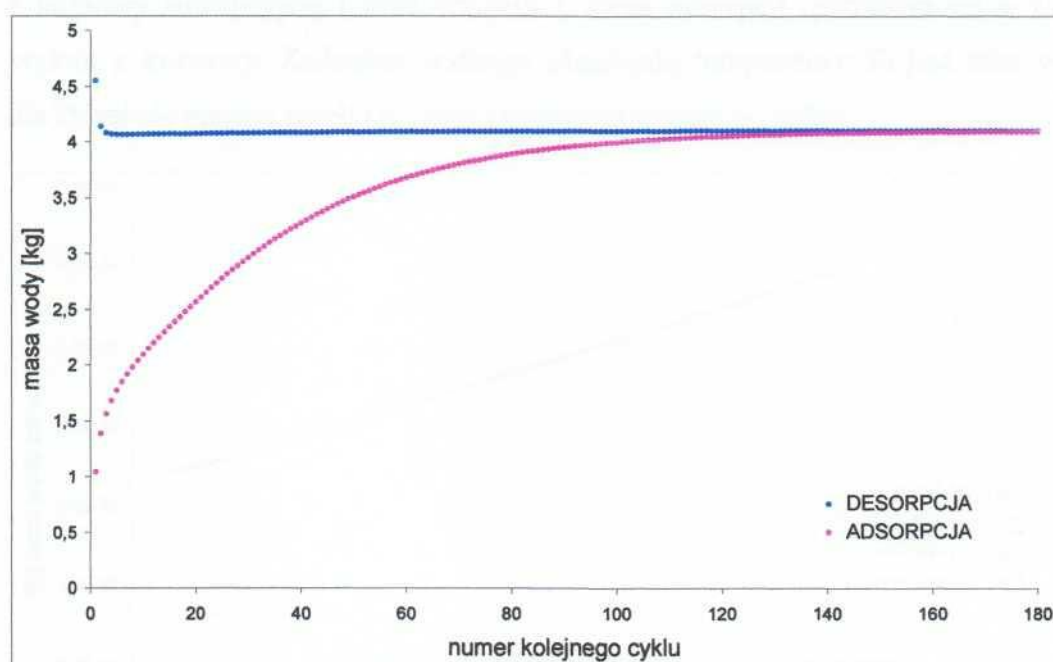
- o wyznaczano normę wektora  $C$  jako pierwiastek arytmetyczny z kwadratu skalarnego wektora (tj. sumy kwadratów jego wszystkich współrzędnych)

$$\|C\| = \sqrt{C_1^2 + C_2^2 + \dots + C_n^2} \quad (6.2)$$

- o porównywano czy norma wektora jest mniejsza od określonej liczby charakteryzującej dokładność osiągania cyklicznego stanu ustalonego.

$$\|C\| < \varepsilon \quad (6.3)$$

W drugim sposobie, przy obliczeniach jako kryterium końca obliczeń wykorzystano porównywanie mas wody zaadsorbowanej w etapie adsorpcji oraz zdesorbowanej w etapie płukania. W przypadku, gdy różnica pomiędzy tymi wielkościami była mniejsza od założonej liczby uznawano, że cykliczny stan ustalony został osiągnięty i obliczenia można uznać za zakończone.



Rys. 6.1. Interpretacja graficzna dochodzenia układu do stanu ustalonego

Obydwa sposoby dawały bardzo zbliżone lub identyczne wyniki. Po wstępnych obliczeniach ostatecznie przyjęto do obliczeń drugi sposób ze względu na krótszy czas obliczeń.

Na rys. 6.1. przedstawiono graficznie dochodzenie układu do cyklicznego stanu ustalonego. Po pewnej liczbie cykli, linie dotyczące odpowiednio procesu adsorpcji i desorpcji (płukania) zbiegają się. Oznacza to, że układ zbliża się do cyklicznego stanu ustalonego. Jak wynika z wykresu, ilość cykli niezbędnych do ustalenia się procesu cyklicznego jest duża. Najczęściej waha się w granicach od 100 do 200 i zależy od parametrów procesowych stosowanych w obliczeniach.

## 6.2. Parametry procesu

Symulacja została przeprowadzona dla układu etanol – woda – zeolity 3A dla warunków nieizotermicznych. Wartości liczbowe parametrów procesu były następujące:

- porowatość złoża	0,414
- średnica kolumny	1 m
- gęstość pozorną złoża	1190 kg/m <sup>3</sup>
- ciśnienie w etapie adsorpcji	400 kPa
- ciśnienie w etapie płukania	20 kPa
- natężenie przepływu mieszaniny wlotowej	0,36 kg/s

Podczas prowadzenia symulacji cyfrowej badano wpływ następujących parametrów :

- a) udziału pary wodnej w strumieniu zasilającym -  $y_{mot}$
- b) temperatury strumienia zasilającego –  $T_0$
- c) stopnia recyrkulacji -  $G$
- d) wysokości złoża -  $L$
- e) czasu trwania półcyklu –  $t_c$

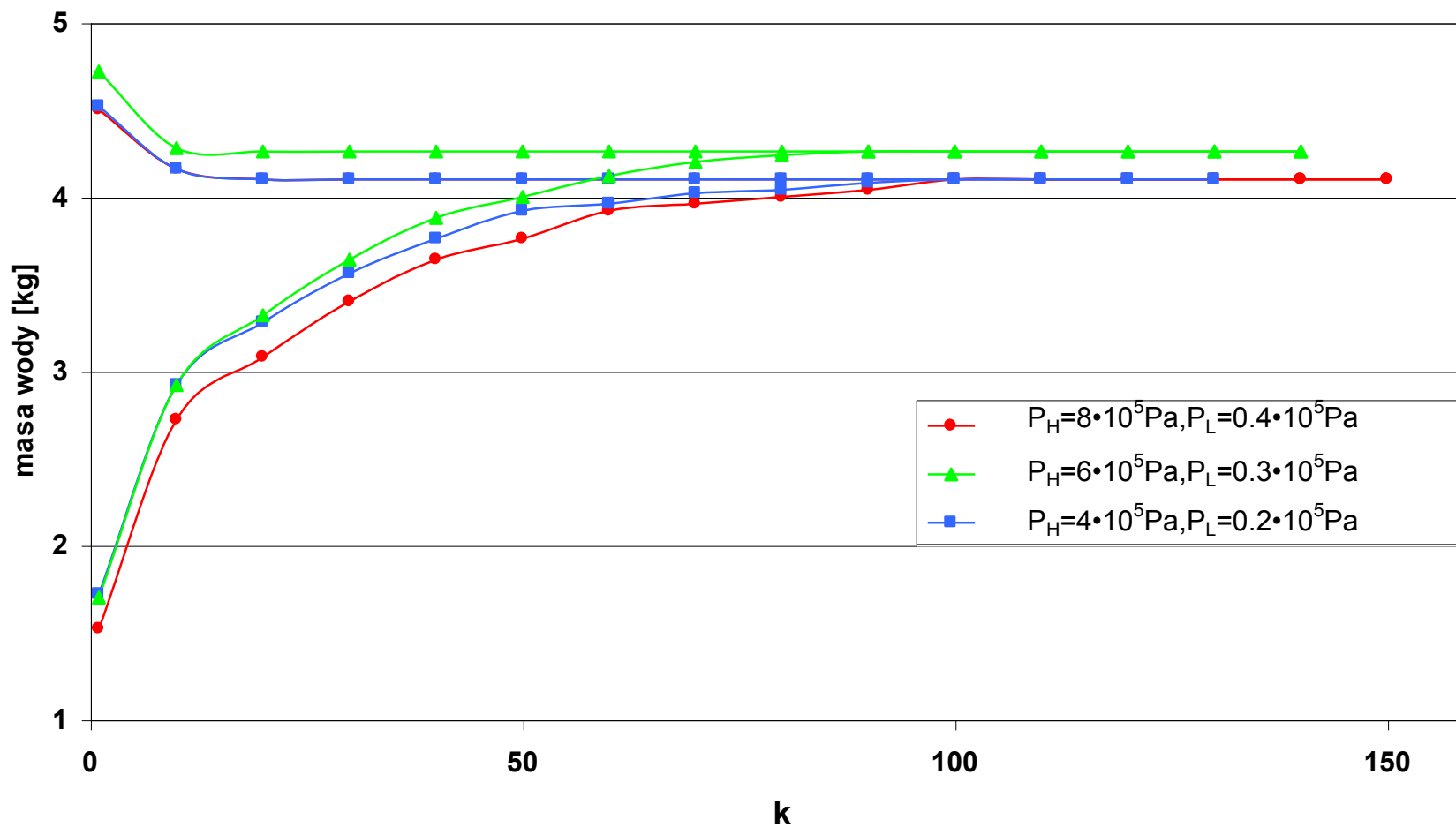
## 6.3. Analiza szybkości osiągnięcia do cyklicznego stanu ustalonego

Graficzną interpretację dochodzenia do cyklicznego stanu ustalonego przedstawiono na rys.6.2-6.5 Na rys. 6.2 przedstawiono osiągnięcie przez układ stanu ustalonego przy różnych wartościach  $P_H$ , stałym stosunku  $P_H/P_L = 20$  i przy natężeniu przepływu surowca  $\dot{m}_0 = 0,36$  kg/s.

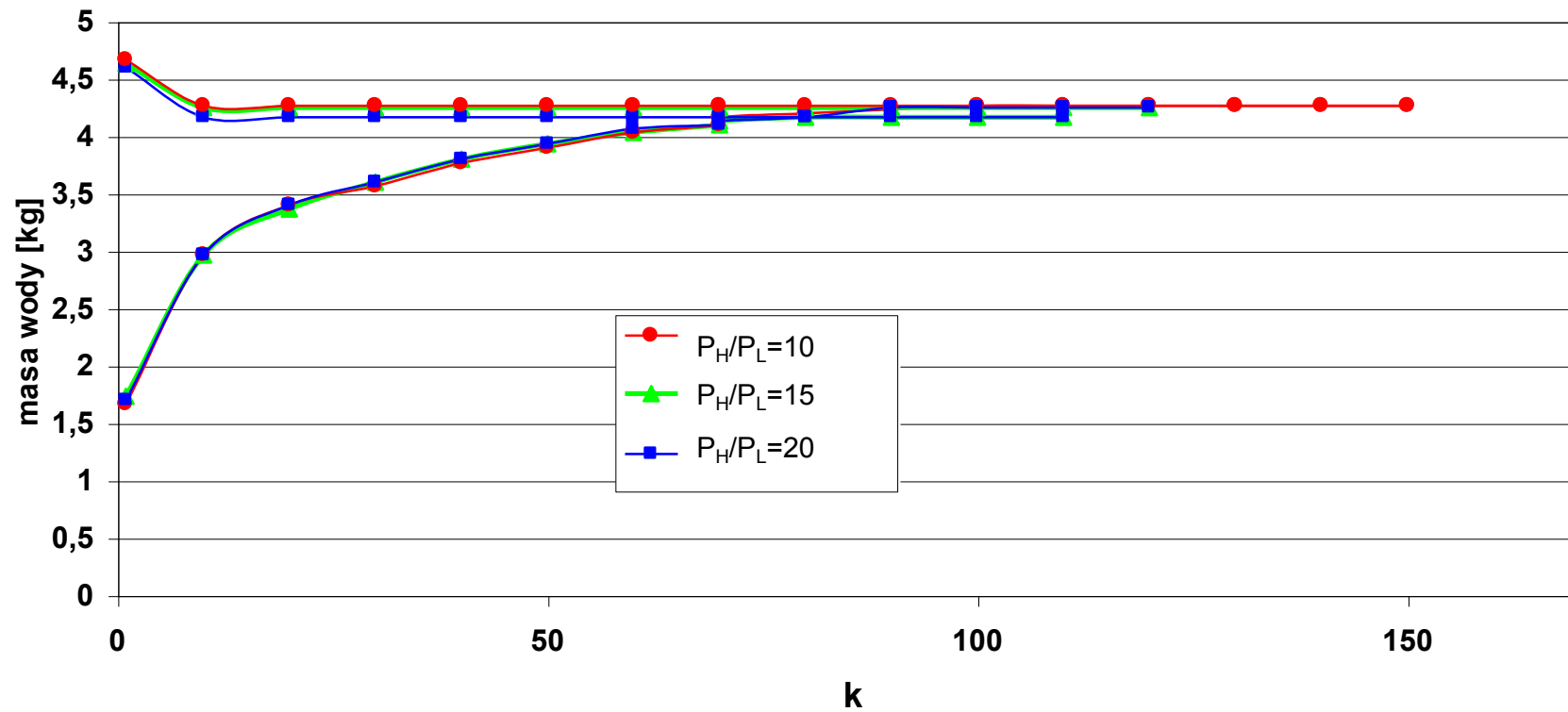
Rys.6.3 obrazuje szybkość osiągnięcia przez układ cyklicznego stanu ustalonego przy różnych stosunkach  $P_H/P_L$  i przy stałej wartości  $\dot{m}_0 = 36$  kg/s.

Na rys. 6.4 i 6.5 przedstawiono szybkość osiągnięcia stanu ustalonego przez układ dla stałych stosunków między ciśnieniami  $P_H$  i  $P_L$  ale dla różnych wartości natężenia przepływu surowca  $\dot{m}_0$ .

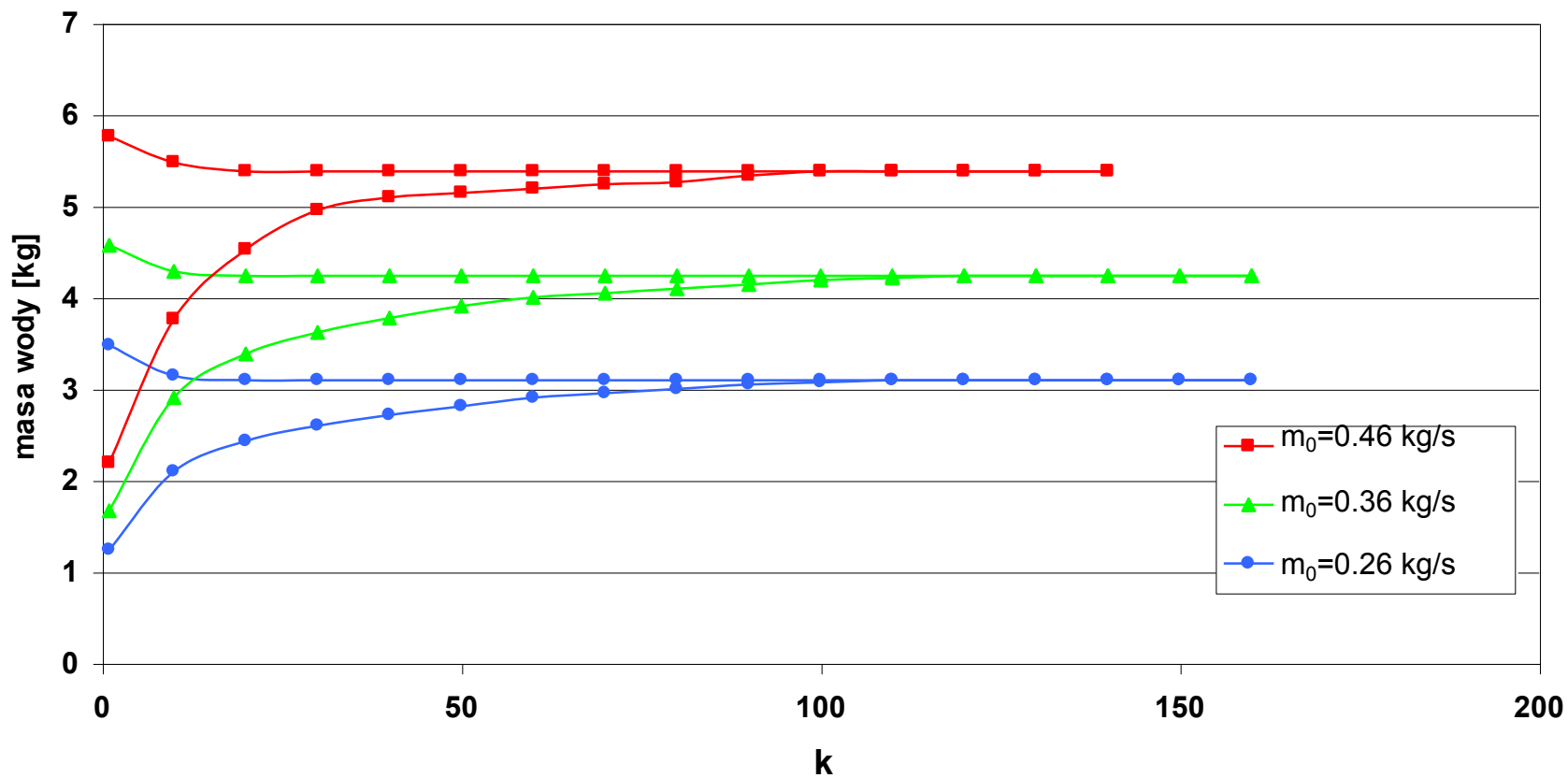
Badane parametry mają pewien wpływ na liczbę iteracji niezbędnych do osiągnięcia cyklicznego stanu ustalonego. Niemniej, te zależności nie są na tyle zdecydowane aby można było formułować jakieś prawidłowości. Liczba iteracji najczęściej waha się w okolicach wartości  $k \approx 100$ .



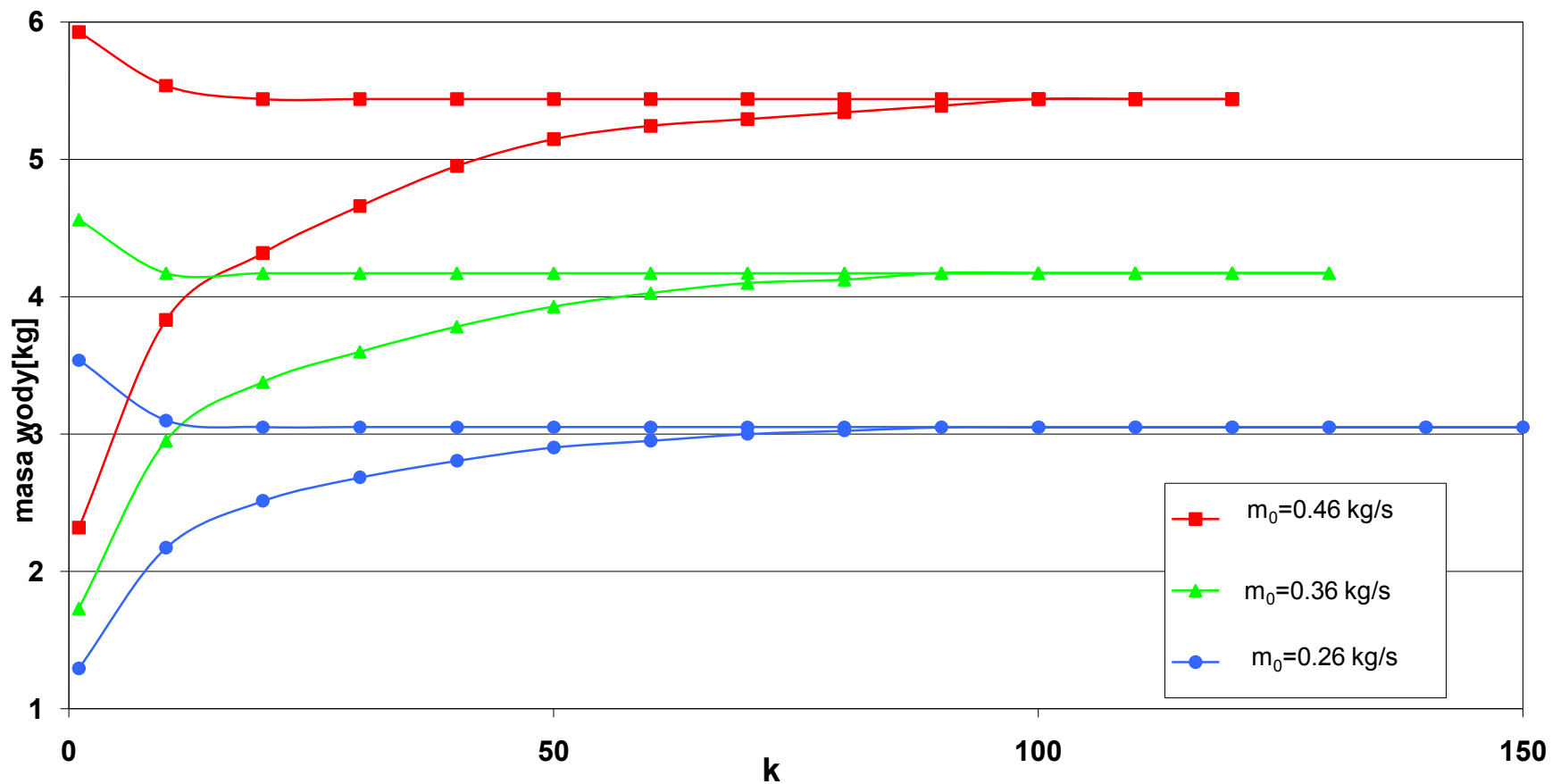
Rys. 6.2. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  dla  $P_H/P_L=20$



Rys. 6.3. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji dla różnych wartości  $P_H/P_L$



Rys.6.4. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  dla  $P_H/P_L=10$  dla różnych wartości natężenia przepływu surowca

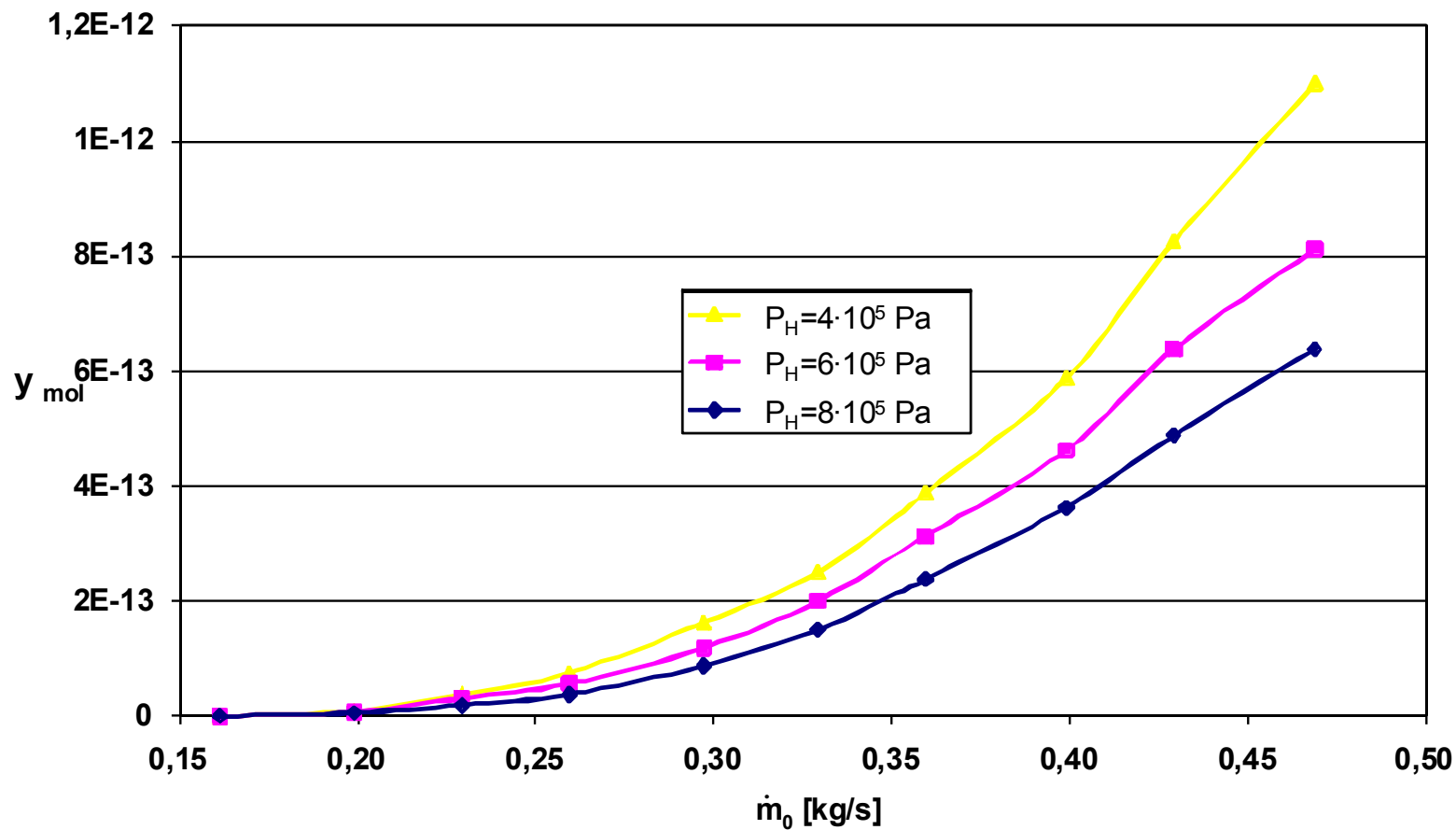


Rys. 6.5. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  przy stałym stosunku  $P_H/P_L=15$  dla różnych wartości natężenia przepływu surowca

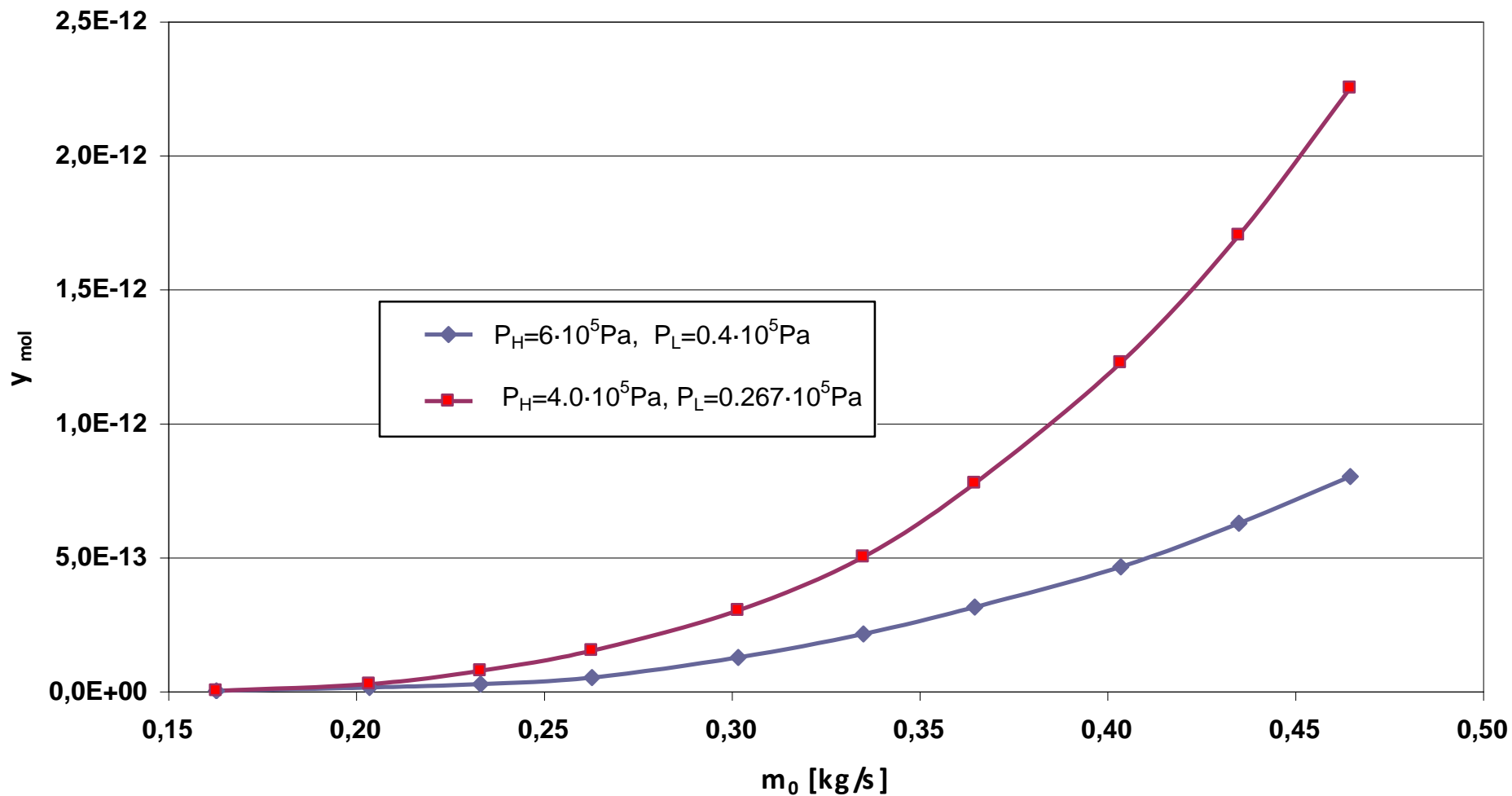
#### 6.4. Badanie wpływu ciśnień stosowanych w etapach adsorpcji i płukania

Zależność udziału molowego pary wodnej na wylocie z adsorbenta charakteryzującego czystość produktu  $y_{mol}$ , od wybranych parametrów przedstawiają wykresy 6.6.i 6.7. Na rys.6.6 przedstawiona jest zależność zawartości pary wodnej na wylocie z adsorbenta od natężenia przepływu surowca dla  $P_H = 4 \cdot 10^5$  Pa,  $P_H = 6 \cdot 10^5$  Pa oraz  $P_H = 8 \cdot 10^5$  Pa (we wszystkich przypadkach  $P_L = 0,4 \cdot 10^5$  Pa). Wraz ze wzrostem natężenia przepływu zawartość pary wodnej na wylocie wzrasta, czyli czystość etanolu maleje. Większą czystość produktu otrzymujemy w przypadku, gdy ciśnienie  $P_H$  jest wysokie. Wartości  $y_{mol}$  przedstawione na wykresach są uśrednione po czasie trwania półcyklu.

Na rys. 6.7 przedstawiono wyniki obliczeń dla stałego stosunku  $P_H/P_L = 15$  i różnych wartości  $\dot{m}_0$ . Wraz ze wzrostem  $\dot{m}_0$  rośnie zawartość pary wodnej w strumieniu wylotowym, jednak przy niższych wartościach ciśnień wzrost ten jest znacznie szybszy i układ wykazuje większą zawartość wody na wylocie. Dla określonych wartości  $\dot{m}_0$  i  $P_H/P_L$  większą czystość produktu uzyska się dla wyższej wartości ciśnienia  $P_H$ . A więc korzystniej jest zwiększyć ciśnienie podczas adsorpcji  $P_H$  niż tyle samo razy obniżyć ciśnienie podczas płukania  $P_L$ .



Rys.6.6. Zależność udziału molowego wody na wylocie z adsorbora od  $\dot{m}_0$  dla różnych wartości  $P_H$  i stałej wartości  $P_L = 0.4 \cdot 10^5$  Pa



Rys.6.7. Zależność udziału molowego wody na wylocie z adsorbera od  $\dot{m}_0$  dla  $P_H/P_L = 15$

## 6.5. Badanie wpływu wysokości złoża

W tym podrozdziale analizie poddano wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym. Na rys.6.8-6.11 przedstawiono zawartość wody na wylocie w etapie adsorpcji, zaś na rys.6.12-6.14 przedstawiono zawartość wody na wylocie w etapie desorpcji. W pierwszym przypadku stężenia są niewielkie, zaś w drugim – znaczące.

Na rys. 6.8 przedstawiono wpływ czasu trwania półcyklu na stężenie wylotowe wody dla różnych wysokości złoża. Z wykresu można zauważyć bardzo wyraźny wpływ wysokości złoża na czystość produktu. Stężenie wylotowe wody rośnie wraz ze wzrostem czasu trwania półcyklu i wraz ze spadkiem wysokości złoża. Dla długich czasów półcyklu może wystąpić przebicie złoża, jeżeli będzie ono miało niewystarczającą wysokość w stosunku do czasu trwania półcyklu.

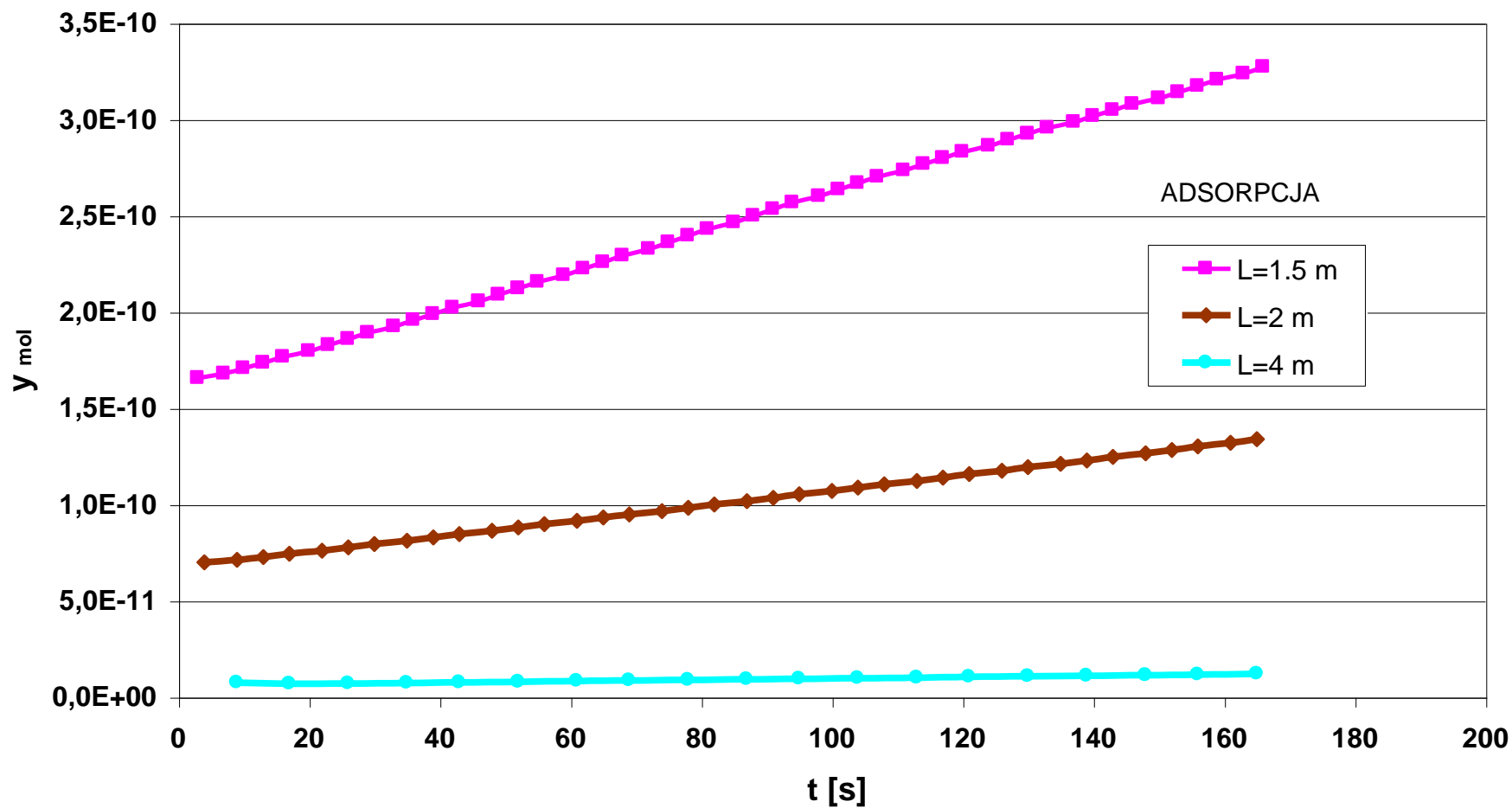
Z rys. 6.9 wynika, że stężenie wody w strumieniu opuszczającym adsorber zmniejsza się wraz ze spadkiem wartości  $y_{mol0}$  oraz ze wzrostem wysokości złoża. Przebieg ten ma charakter gwałtowny dla złoża o wysokości poniżej 1,5 m. Po przekroczeniu tej wartości strumień opuszczający kolumnę adsorpcyjną zawiera śladową ilość wody praktycznie bez względu na wartość stężenia na wlocie.

Na rys.6.10 i 6.11 przedstawiono wpływ temperatury surowca oraz wysokości złoża. Im wyższa temperatura surowca, tym produkt na wylocie z adsorbera zawiera więcej niezaadsorbowanej pary wodnej co wynika z niekorzystnych warunków równowagi procesu adsorpcji. Wpływ temperatury jest jednak mniej wyraźny dla dużych wysokości złoża (powyżej 1,5 m).

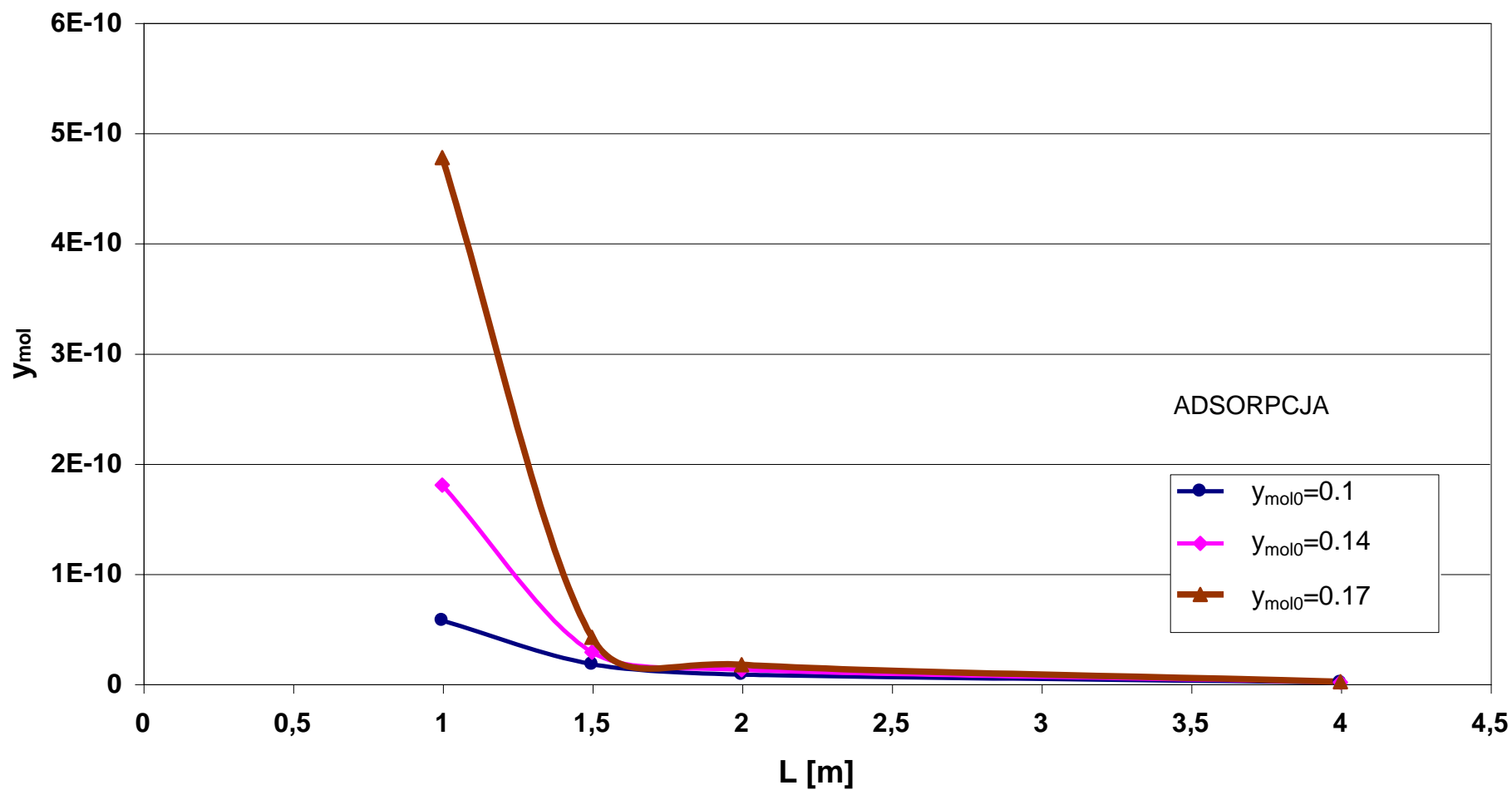
Na rys. 6.12-6.14 na osi pionowej znajdują się wartości stężenia wody na wylocie złoża w etapie płukania (desorpcji). Z rys.6.12 wynika, że wysokość złoża ma niewielki wpływ na zawartość wody na wylocie podczas płukania. Ze wzrostem wysokości złoża zawartość wody rośnie, ale w nieznacznym stopniu. Istotny wpływ ma natomiast czas trwania płukania (półcyklu); wraz z jego wzrostem stężenie wody na wylocie maleje. Wynika to stąd, że w trakcie trwania procesu desorpcji maleje siła napędowa i do strumienia płuczącego przedostaje się coraz mniej wody.

Słaby wpływ wysokości złoża na skład gazu na wylocie ze złoża w etapie płukania potwierdzają przebiegi przedstawione na rys.6.13 i 6.14. Na rys.6.13 linie są prawie poziome, zaś na rys.6.14 zlewają się w jedną linię. Natomiast wpływ zawartości wody w surowcu na zawartość wody w strumieniu wylotowym w etapie płukania jest wyraźny; zawartość wody

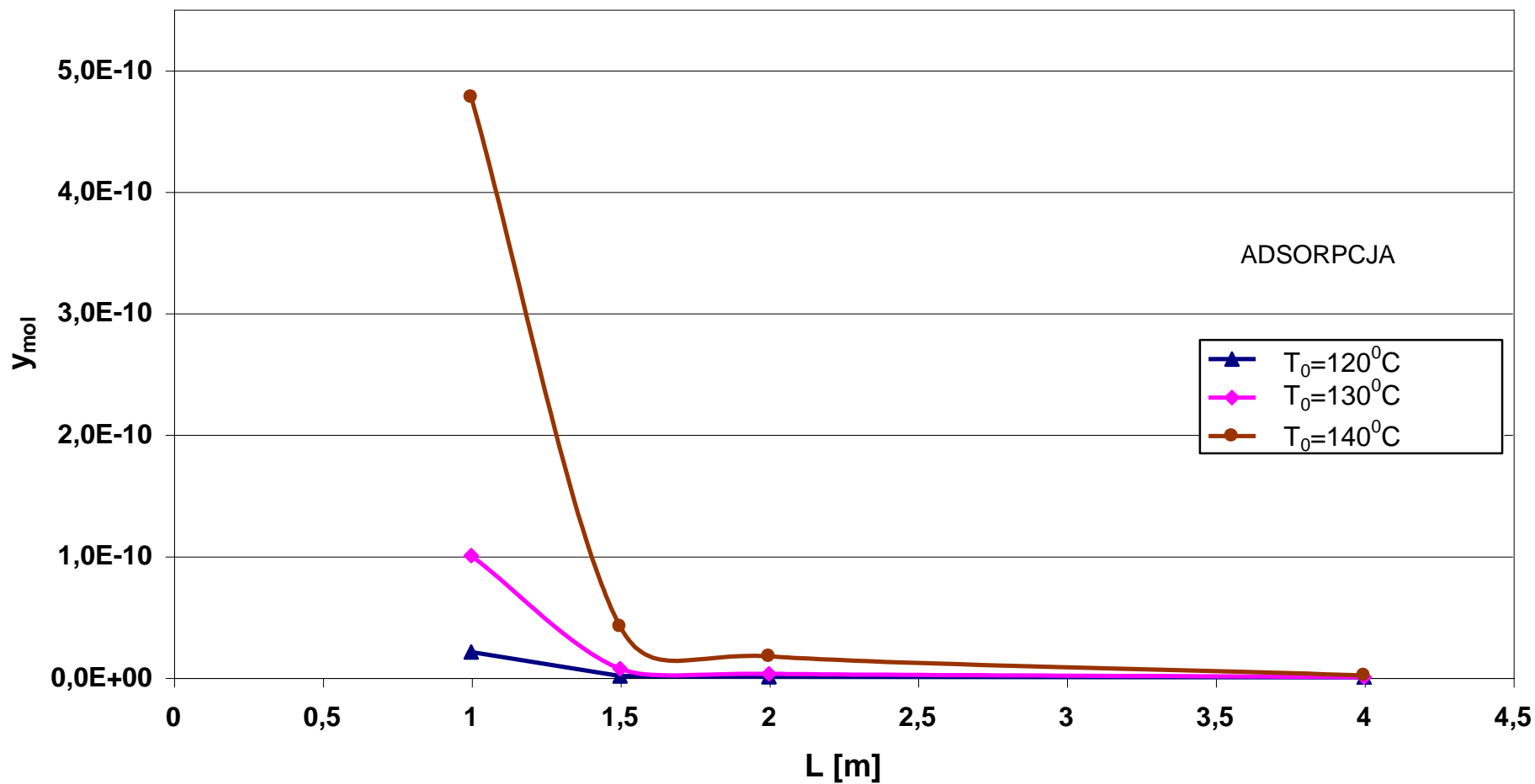
rośnie. Spowodowane jest to tym, że w etapie adsorpcji ziarno pochłonęło więcej wody, zatem w wyniku płukania złoża również większa jej ilość ulega desorpcji.



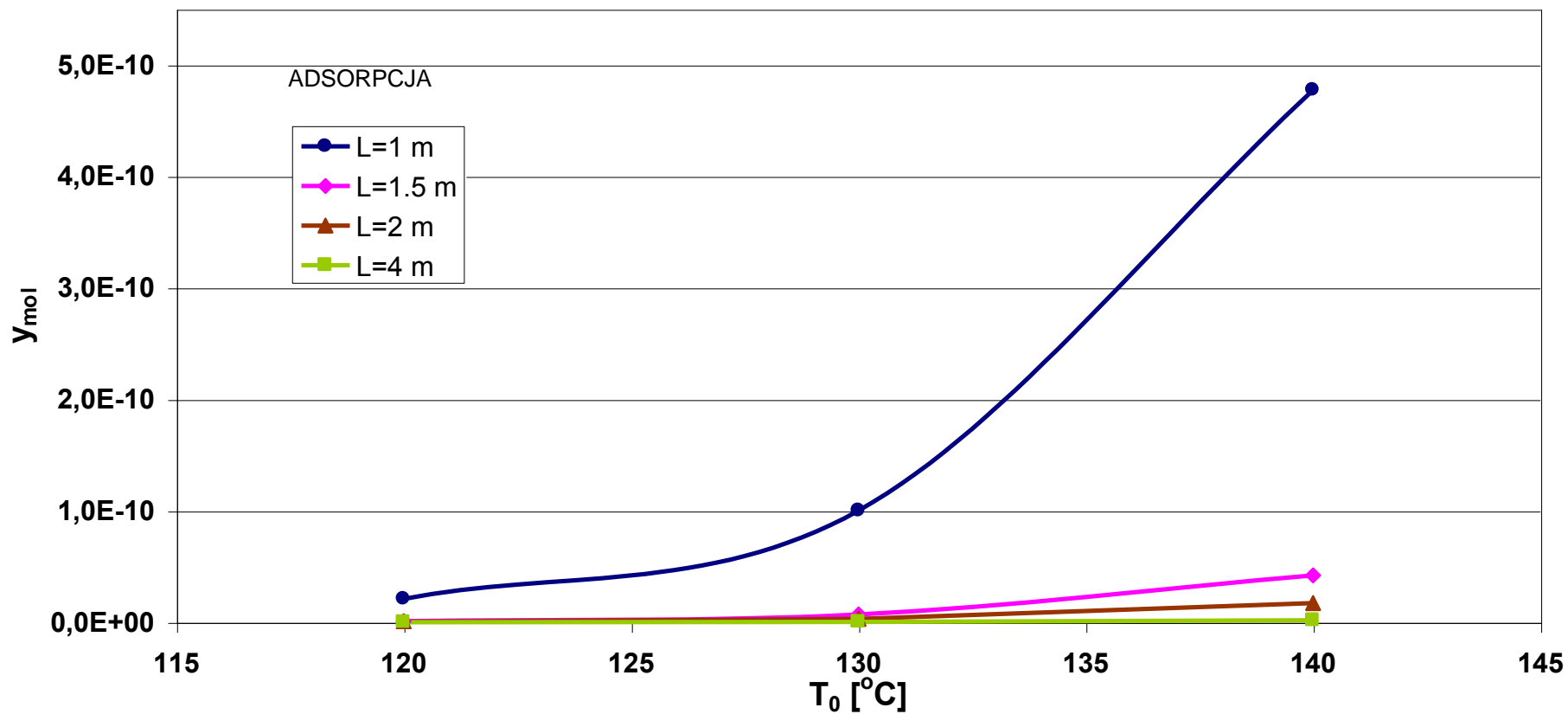
Rys.6.8. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoża dla  $y_{mol0}=0,17$ ,  $T_0=140^{\circ}C$ ,  $G = 0,25$  – etap adsorpcji



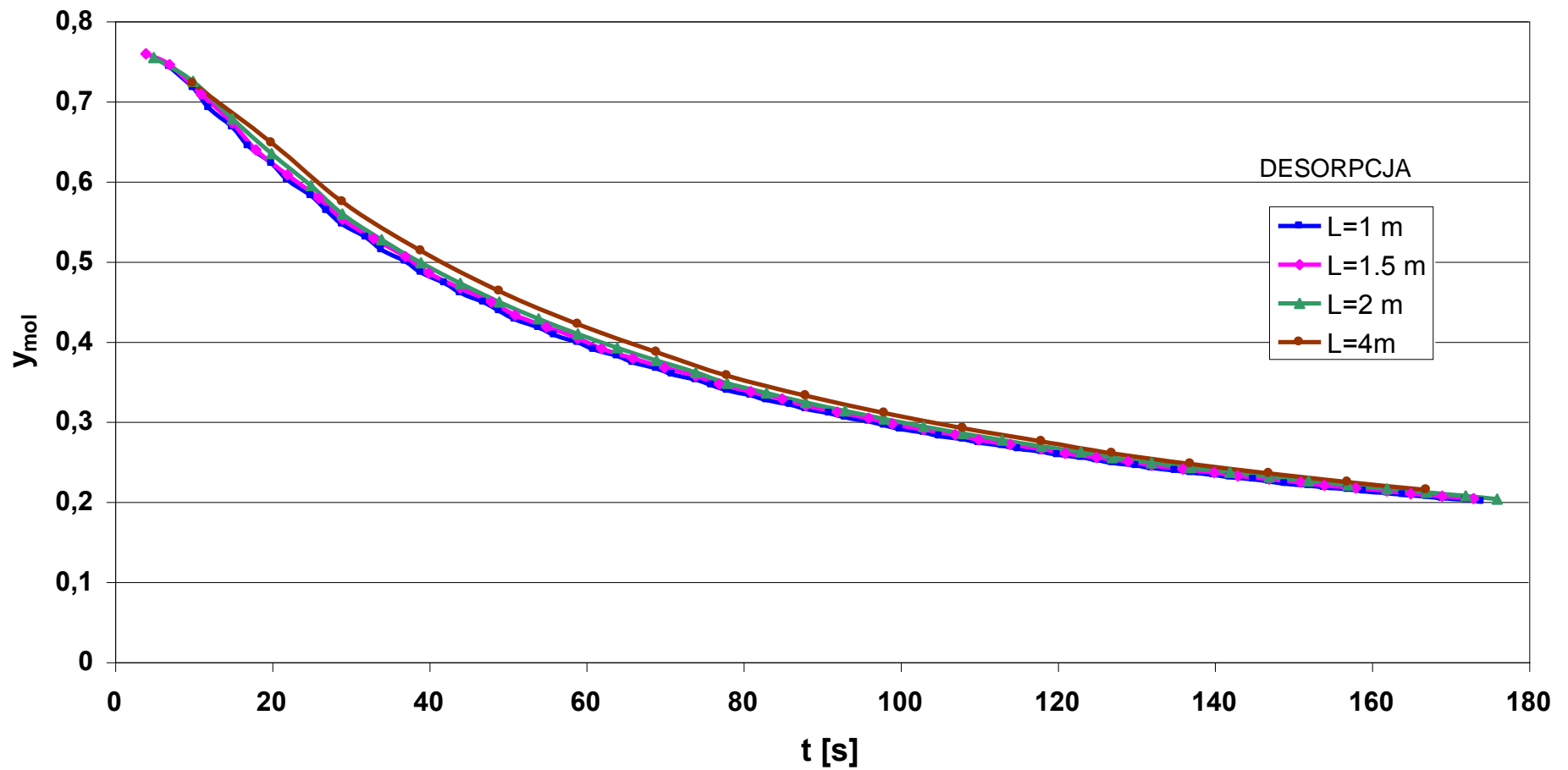
Rys. 6.9. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych zawartości wody w surowcu oraz  $T_o = 110$  °C  $G = 0.25$  - etap adsorpcji



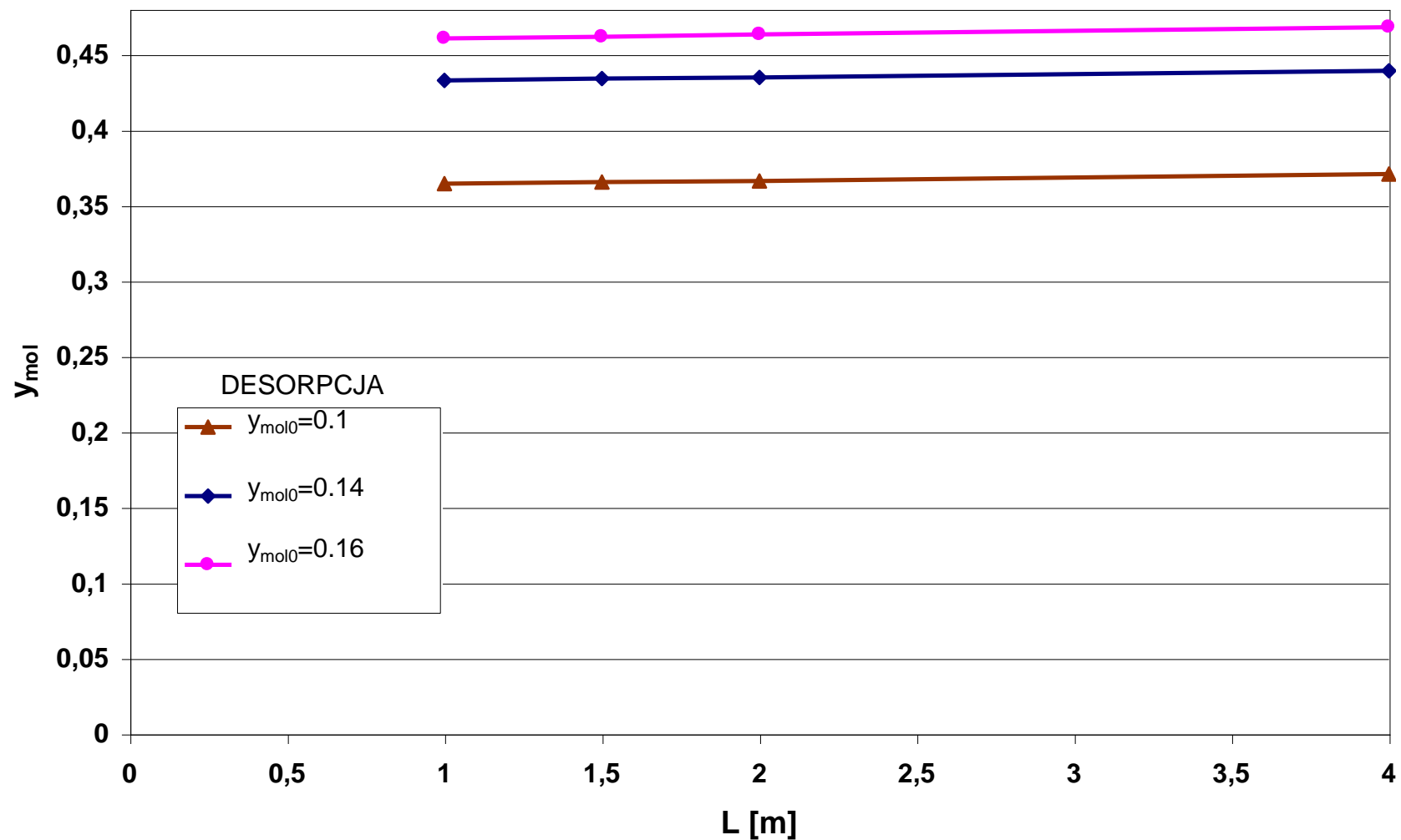
Rys. 6.10. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości temperatur surowca dla  $G=0,15$ ,  $y_{\text{mol}0}=0,17$  - etap adsorpcji



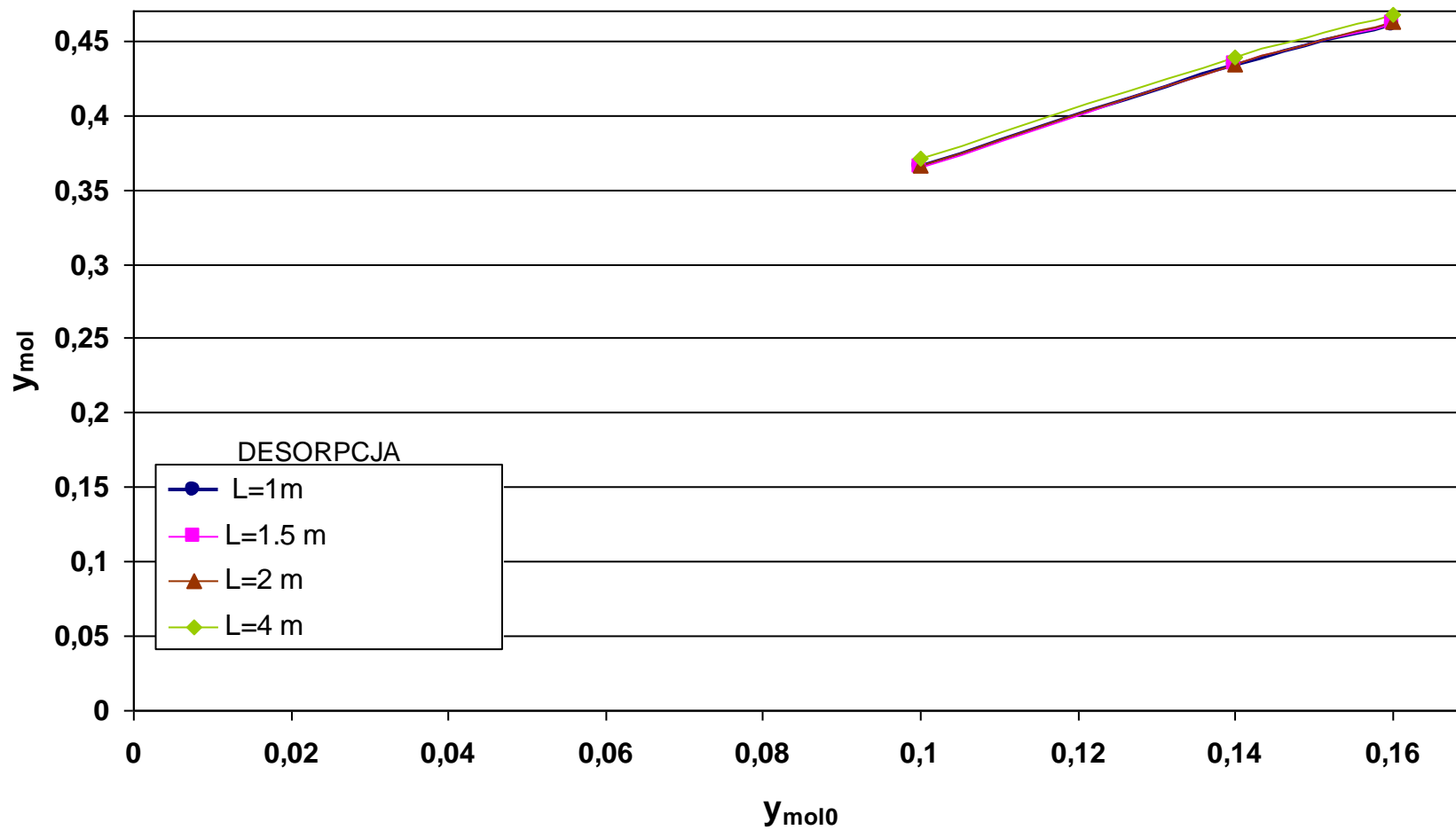
Rys 6.11. Wpływ temperatury surowca na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnej wysokości złoża dla  $G = 0,15$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ - etap adsorpcji



Rys.6.12. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnej wysokości złoża dla  $y_{mol0} = 0,1$ ,  $T_0 = 140^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0,15$ -etap desorpcji



Rys. 6.13. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $y_{mol0}$  dla  $T_0 = 110^{\circ}\text{C}$ ,  $G = 0.25$ -etap desorpcji



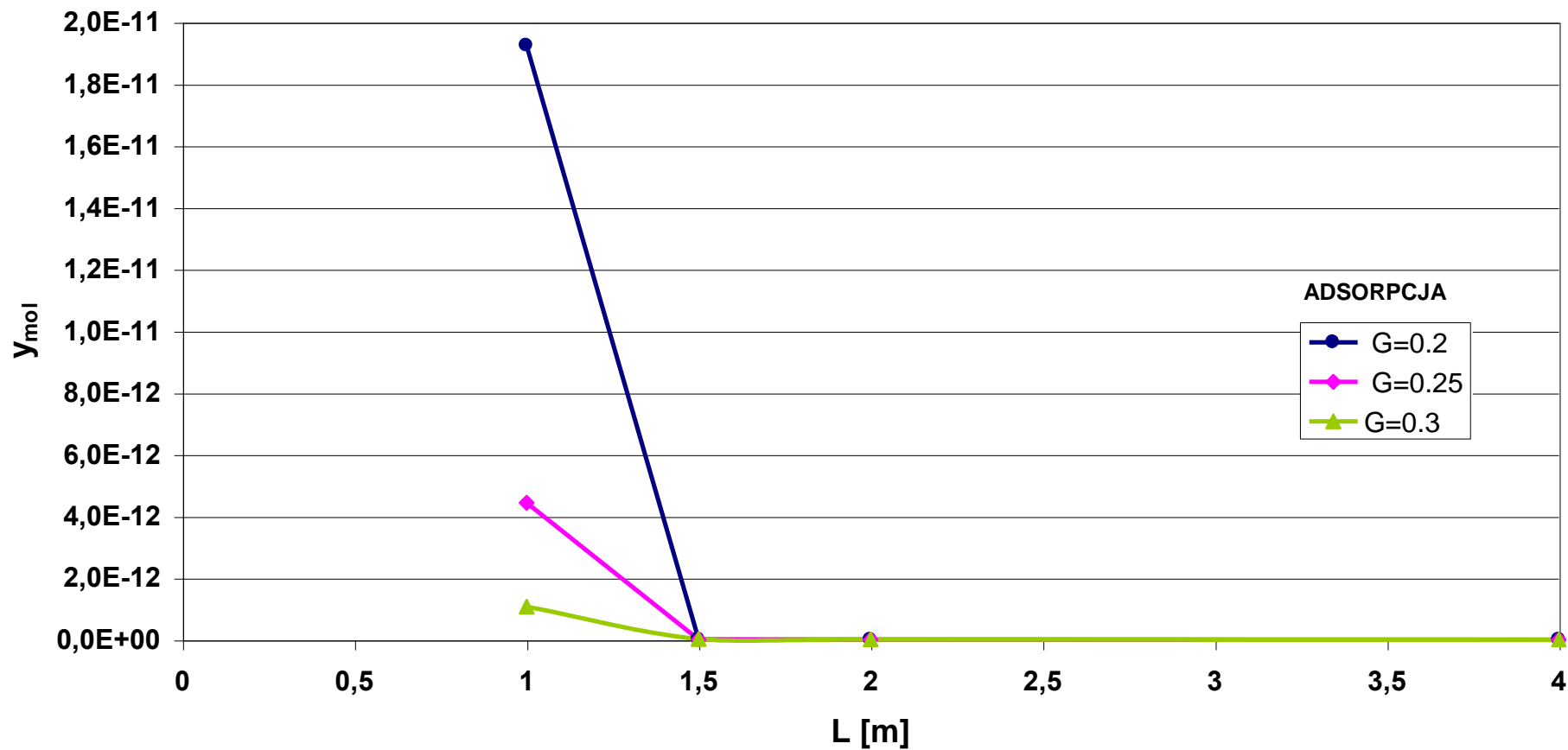
Rys. 6.14. Wpływ zawartości wody w surowcu na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoża dla  $T_0 = 110^{\circ}C$ ,  $G = 0,25$  - etap desorpcji.

## 6.6. Badanie wpływu stopnia recyrkulacji i temperatury surowca

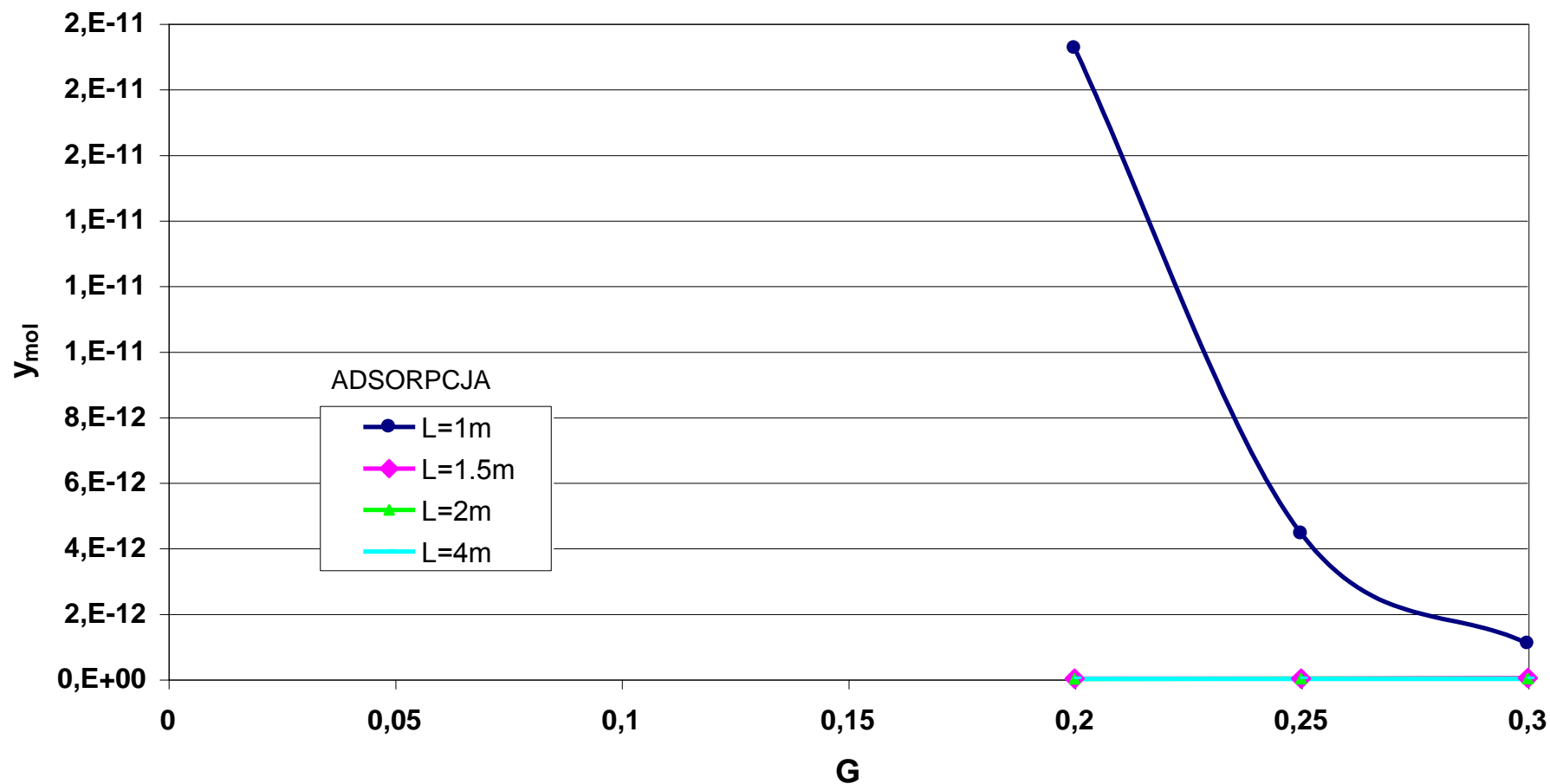
Wpływ stopnia recyrkulacji  $G$  wraz z wpływem wysokości złoża na czystość produktu przedstawiono na rys. 6.15 i 6.16. Im wyższy stopień recyrkulacji, tym otrzymuje się bardziej odwodniony etanol. Związane jest to z tym, że zawracając większą ilość gazu do płukania złoża zostanie dokładniej zregenerowane co daje korzystniejsze warunki przy adsorpcji prowadzonej w następnym półcyklu. Wpływ wysokości złoża jest znaczący gdy złożo ma wysokość poniżej 1,5 m.

Na rys. 6.17 przedstawiono wpływ stopnia recyrkulacji i czasu trwania półcyklu na przebieg procesu. Im wyższy stopień recyrkulacji oraz im krótszy czas półcyklu tym w produkcji znajduje się mniej wody.

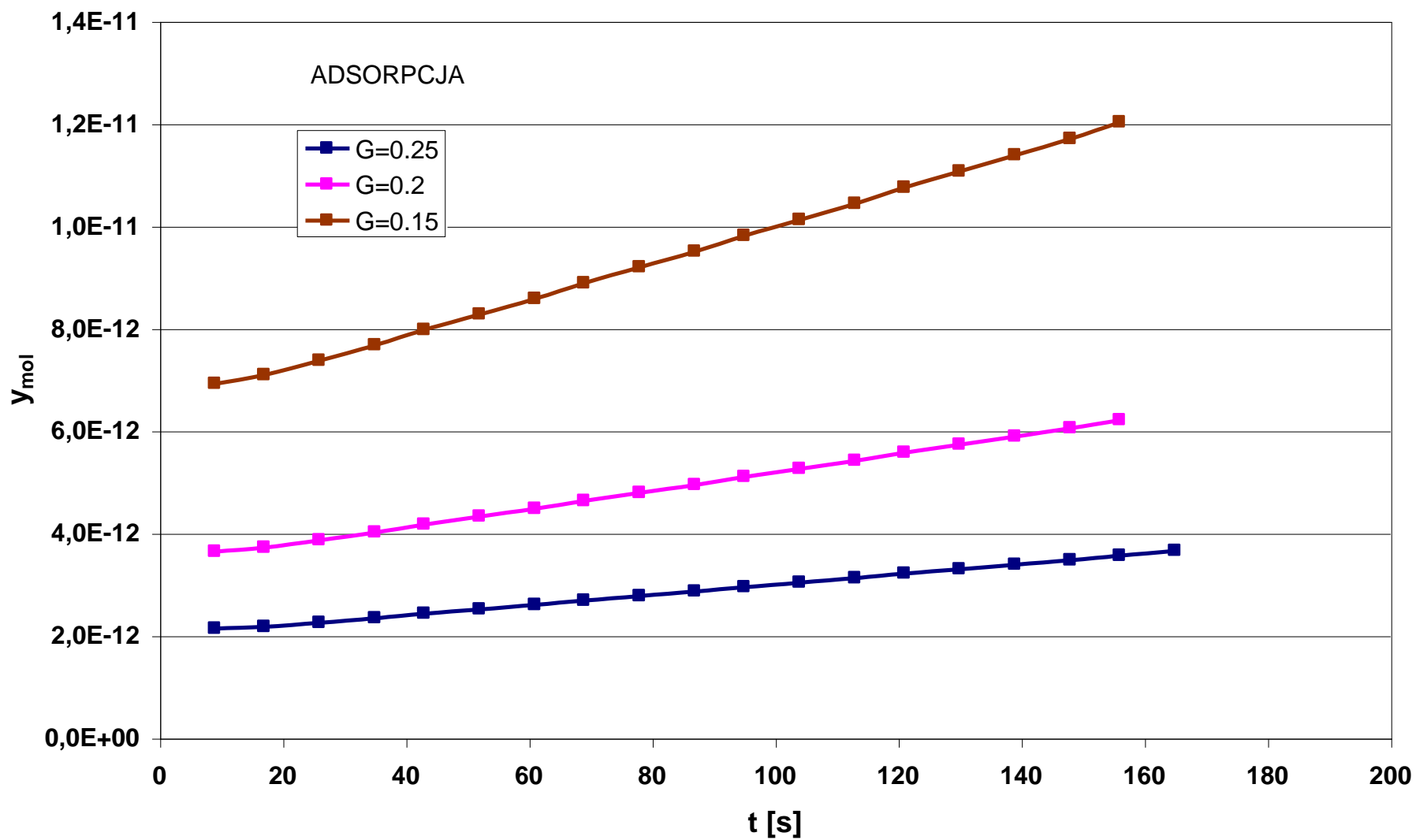
Na rys. 6.18 pokazano wpływ temperatury surowca oraz czasu trwania półcyklu na zawartość wody w strumieniu wylotowym. Dla niskich temperatur ( $120^{\circ}\text{C}$ ) wpływ czasu półcyklu na czystość produktu jest niewielki. Jednak dla temperatury  $140^{\circ}\text{C}$  ten wpływ jest już znaczący: im dłuższy półcykl, tym więcej wody w produkcji. Wpływ temperatury surowca jest zatem bardzo istotny; im wyższe temperatury tym mniejsze czystości produktu (większe  $y_{mol}$ ).



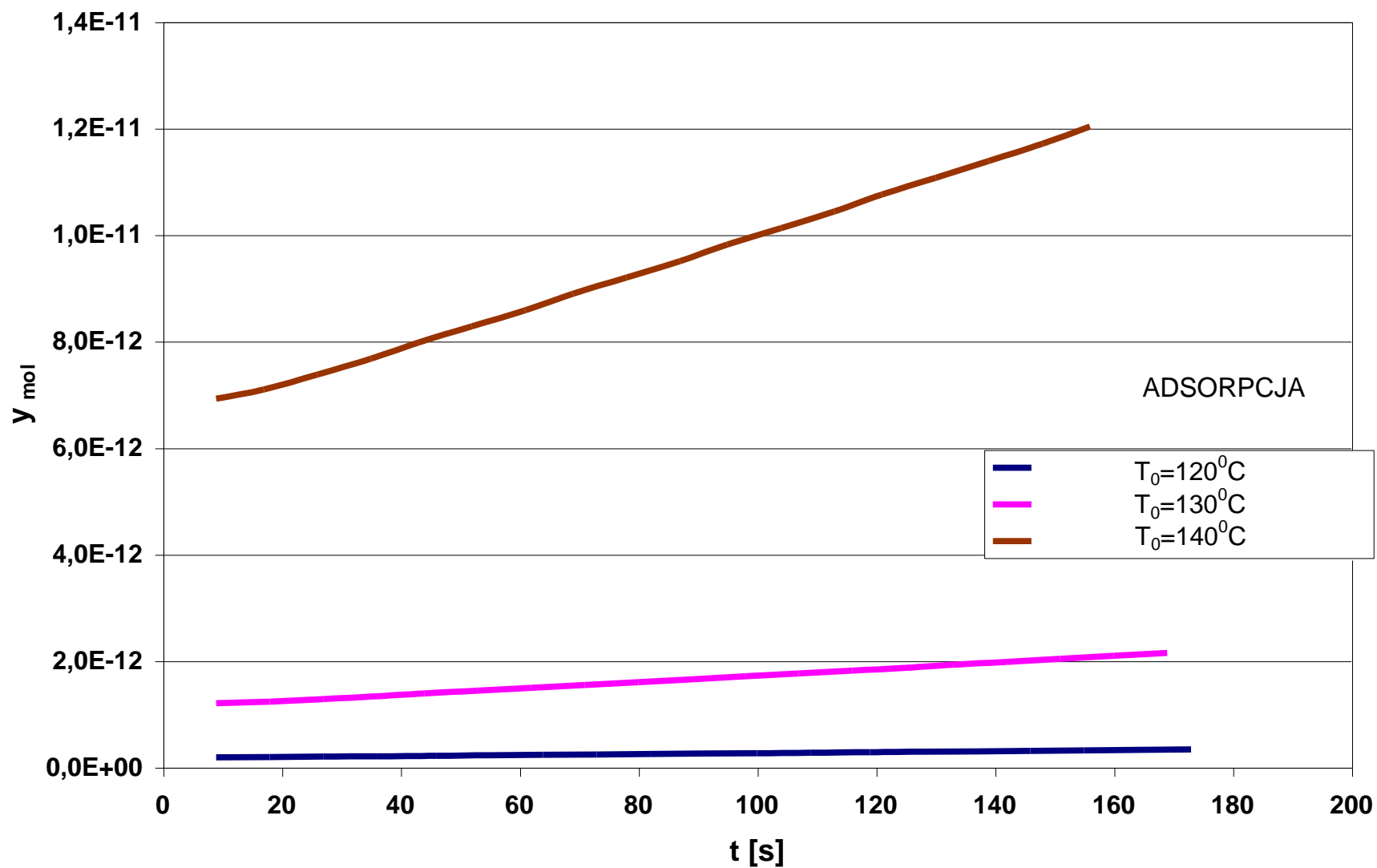
Rys. 6.15. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $G$  dla  $T_o = 110^\circ\text{C}$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ - etap adsorpcji



Rys. 6.16. Wpływ stopnia recykulacji  $G$  na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoza dla  $T_o = 110^{\circ}\text{C}$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ -etap adsorpcji



Rys.6.17. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $G$  oraz dla  $y_{mol0} = 0.17$ ,  $T_0 = 140^{\circ}\text{C}$  – etap adsorpcji



6.18. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $T_0$  dla  $y_{mol0} = 0,17$ ,  $G = 0,25$  – etap adsorpcji

## 7. BADANIA SYMULACYJNE EFEKTÓW TERMICZNYCH ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ

Adsorpcja jest procesem, w którym wydzielą się ciepło. Natomiast podczas desorpcji ciepło jest pochłaniane. Zatem w procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym odpowiednia aranżacja procesów adsorpcji i desorpcji powinna teoretycznie zapewnić samowystarczalność cieplną. W praktyce żądamy jedynie ażeby ilość ciepła niezbędna do realizacji procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego była jak najmniejsza. Model matematyczny uwzględniający bilans cieplny jest narzędziem, przy użyciu którego można badać różne warianty procesu i poddawać je analizie.

Innym, oprócz ekonomicznego, problemem dotyczącym procesów w których wydzielą się ciepło, jest maksymalna temperatura jaką złoża może osiągnąć w trakcie procesu. Nadmierny wzrost temperatury może być niebezpieczny ze względu na możliwość zapłonu lub destrukcji materiałów biorących udział w procesie. W przypadku odwadniania etanolu na zeolitach zachodzi obawa zniszczenia ich struktury wskutek nadmiernego wzrostu temperatury oraz rozkładu termicznego etanolu. Problem pojawia się w okresie rozruchu instalacji zawierającej świeży załadunek adsorbentu pozbawionego wody. Taki adsorbent pochłania wodę znacznie intensywniej niż podczas pracy instalacji w warunkach cyklicznego stanu ustalonego. Przy ustalonej pracy cyklicznej woda jest pochłaniana przez złoża niecałkowicie zregenerowane co powoduje, że ilość pochłoniętej wody w jednostce czasu jest na tyle umiarkowana, że ciepło wydzielą się w ograniczonej ilości i wzrost temperatury jest stosunkowo niewielki. Natomiast podczas rozruchu chłonność czystego adsorbentu jest duża, co może spowodować ekstremalne przyrosty temperatury. Wiadomo, że temperatury powyżej 550°C prowadzą do zniszczenia struktury sit molekularnych. Już częściowe zniszczenie adsorbentu powoduje znaczne obniżenie efektywności procesu odwadniania. Znane są praktyki jakie stosują operatorzy urządzeń tego typu, polegające na stosowaniu surowca celowo zmieszanego z odwodnionym etanolem w okresie rozruchu instalacji. W ten sposób szybkość adsorpcji wody w okresie rozruchu ulega zmniejszeniu, co powoduje złagodzenie wzrostu temperatury. Gdy złoża zostaną częściowo nasycone, wprowadza się stopniowo surowiec z coraz mniejszym dodatkiem odwodnionego etanolu.

W cyklicznych procesach w których występują efekty termiczne stosowane są często inertne warstwy wypełnienia, stosowane dodatkowo obok warstw aktywnych. Takie warstwy akumulują ciepło podczas etapu w którym powstają gorące gazy wylotowe zaś podczas etapu regeneracji gaz wlotowy pobiera to zakumulowane ciepło. Poprzez badanie symulacyjne

można zbadać jakie korzyści daje zamiana części wypełnienia aktywnego (adsorbentu) na wypełnienie inertne.

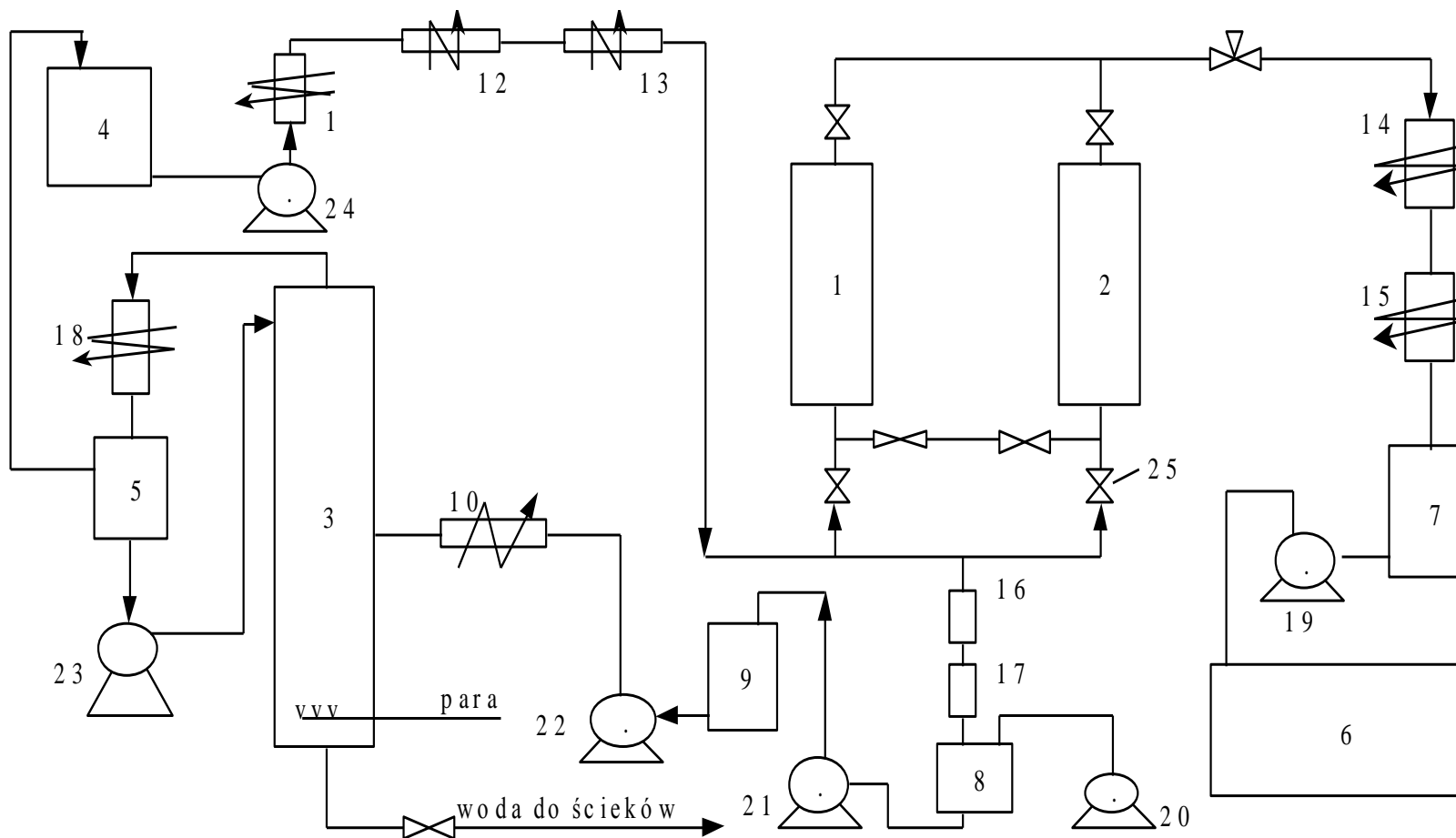
W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki symulacji opisanych powyżej zjawisk, związanych z efektami termicznymi procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego.

## 7.1. Parametry procesu adsorpcyjnego odwadniania etanolu

### 7.1.1. Opis procesu

Poniżej przedstawiono opisy procesów odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej realizowanych w kilku wytwórniach bezwodnego etanolu w Polsce (rys.7.1).

Surowiec o składzie 92 % alkoholu etylowego ze zbiornika surowki 4, pompą 24, podawany jest do układu ogrzewającego 11, 12, 13 gdzie surowiec przechodzi w stan pary przegrzanej. Parowy surowiec kierowany jest do jednej z kolumn 1 lub 2. W wyniku adsorpcji pod ciśnieniem 0,3 MPa, parowy surowiec zostaje wzbogacony w etanol i opuszcza kolumnę o stężeniu 99,6 %. Po redukcji ciśnienia odwodniony etanol jest skraplany i schładzany w wymiennikach 14 i 15 a następnie gromadzony w zbiorniku przejściowym 7, skąd pompą 19, przepompowywany jest do zbiornika bezwodnego bioetanolu 6. W tym czasie w kolumnie 2 zachodzi regeneracja rozcieńczonego etanolu zaadsorbowanego w poprzednim cyklu. Proces prowadzony jest pod próżnią wytworzoną przez pompę 20. Zdesorbowane pary wypływają od dołu kolumny i przez układ skraplaczy 16, 17 wpływają do zbiornika 8, skąd pompą 21 transportowane są do zbiornika rozcieńczonego etanolu 9 (~ 70 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Ze zbiornika 9, pompą 22, po podgrzaniu w podgrzewaczu 10 roztwór podawany jest do kolumny rektyfikacyjnej 3. Wywar z tej kolumny stanowi woda, którą kieruje się do ścieków, a destylat stanowi etanol o stężeniu 92 %, który kierowany jest do zbiornika 5, w którym łączy się z surowcem przeznaczonym do odwodnienia. Oroszenie w kolumnie 3, wytworzone w skraplaczu 8 transportowane jest pompą 23 na szczyt kolumny 3. Każda z kolumn adsorpcyjnych 1 i 2 ma średnicę 1,1 m i wypełniona jest zeolitami 3A. Wysokość złoża wynosi 4 m. Wypełnienie w dolnej części kolumny ma kształt cylindryczny o średnicy 1 mm, natomiast w górnej części kolumny znajduje się wypełnienie kuliste o średnicy 1 mm. Instalacja zasilana jest etanolem pochodzącym z gorzelnii rolniczej.



Rys. 7.1. Schemat ideowy instalacji

1, 2 –kolumny adsorpcyjne, 3 –kolumna rektyfikacyjna, 4 –zbiornik surówki, 5 –zbiornik orosienia, 6, 7 –zbiorniki etanolu, 8 – odbieralnik, 9 –zbiornik etanolu do regeneracji, 10, 11, 12, 13 –przegrzewacze, 14, 15, 16, 17, 18 –skraplacze, 19 –pompa, 20 –pompa próżniowa, 21 –pompa etanolu do regeneracji, 22 –pompa dozująca, 23 –pompa orosienia, 24 –pompa dozująca, 25 –zawory kulowe

Czas trwania jednego cyklu wynosi 8 minut. Na jeden cykl składa się proces adsorpcji, regeneracji pod próżnią (0,3 atm, czas trwania 70 sekund) oraz sprężania produktem z drugiej kolumny. Przepływ mieszaniny w kolumnie odbywa się w kierunku od góry do dołu. Temperatura surowca wynosi 140 °C. Natężenie surowki na wlocie do instalacji wynosi 1000 dm<sup>3</sup>/h. Otrzymuje się 750 dm<sup>3</sup>/h odwodnionego etanolu. Zeolity pracujące w tej instalacji pracując w cyklicznym stanie ustalonym osiągają zawartość wody od 11 do 12,5 g/kg.

Inna instalacja składa się również z dwóch kolumn adsorpcyjnych o średnicy 1 m, wypełnionych zeolitami 3 A do wysokości 4 m, które mogą pracować nawet 7 lat bez wymiany. Ziarna adsorbentu są kuliste i mają średnicę 1 mm. W dolnej i górnej części każdej z kolumn znajduje się warstwa ceramicznych kuleczek mająca za zadanie akumulację ciepła wytwarzanego podczas procesu adsorpcji. Instalacja zasilana jest etanolem o stężeniu 92% obj. pochodzącym z gorzelnii rolniczej, natomiast produkt ma stężenie 99,7-99,9 % obj. Proces adsorpcji prowadzi się pod ciśnieniem 0,4 MPa, natomiast desorpcję pod ciśnieniem 0,022 MPa. Surowiec przed wejściem do instalacji PSA dodatkowo jest przegrzewany w 5 m kolumnie wypełnionej pierścieniami Białeckiego. Przepływ mieszaniny w kolumnie adsorpcyjnej odbywa się od góry do dołu. Kolumna pracuje w zakresie temperatur 155-170°C. Natężenie surowki gazowej na wlocie do instalacji wynosi 1400-1500 dm<sup>3</sup>/h, co umożliwi uzyskanie 1450 kg odwodnionego etanolu na godzinę. Skład produktu jest mierzony aerometrem przepływowym

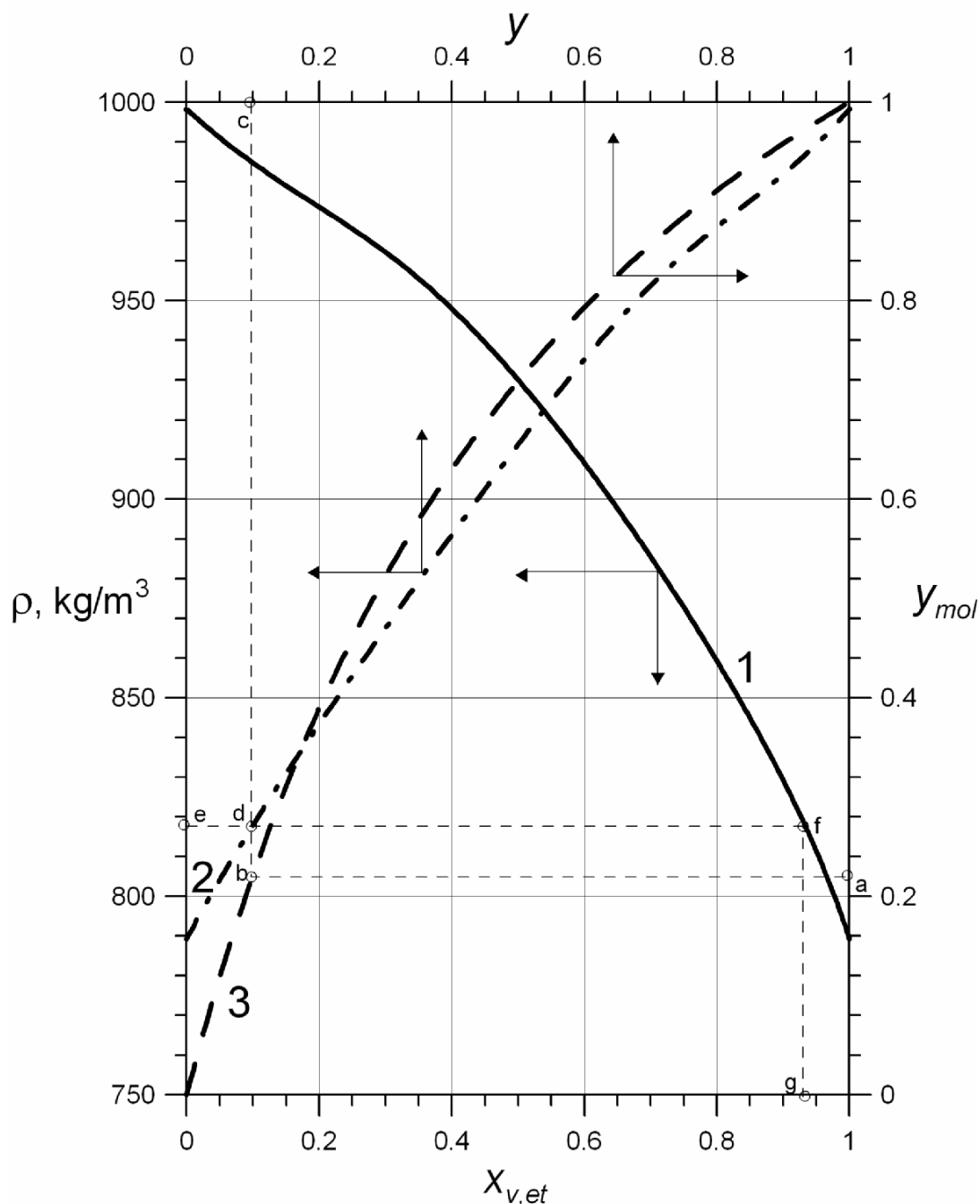
### 7.1.2. Roztwory woda – etanol

Ze względu na to, że stosowane są rozmaite sposoby wyrażania stężeń układu etanol-woda, przedstawiono zależności obliczeniowe do odpowiednich przeliczeń.

W przemyśle spirytusowym do wyrażania zawartości etanolu w roztworach wodnych najczęściej stosowane są udziały objętościowe etanolu w fazie ciekłej  $x_{v,et}$ . Należy zwrócić uwagę, że ze względu na brak addytywności objętości cieczy, szczególnie wyraźnej dla układu etanol-woda, suma udziałów objętościowych obydwu składników jest mniejsza od jedności. Stosowane są dokładne tablice [77] przedstawiające zależność pomiędzy udziałem objętościowym etanolu w roztworze wodnym  $x_{v,et}$ , a gęstością roztworu  $\rho$  w temperaturze 20°C. Graficzny przebieg tej zależności przedstawiono w postaci linii 1 na rys.7.2.

W procesie odwadniania etanolu czynnikiem aktywnym (kluczowym) jest woda, a więc posługujemy się zawartościami wody w roztworze. Do wyznaczenia udziału masowego wody w mieszaninie z etanolem  $y$  należy stosować zależność:

$$y = 1 - x_{v,et} \cdot \frac{789,3}{\rho} \quad (7.1)$$



Rys. 7.2. Roztwory woda-etanol.

Linia 1 – zależność pomiędzy udziałem objętościowym etanolu w roztworze ciekłym, a gęstością roztworu ciekłego

Linia 2 – zależność pomiędzy udziałem masowym wody, a gęstością roztworu ciekłego

Linia 3 – zależność pomiędzy udziałami masowym i molowym wody

przy czym wartość  $789,3 \text{ kg/m}^3$  jest gęstością czystego ciekłego etanolu w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . Udział molowy wody  $y_{mol}$  oblicza się następująco:

$$y_{mol} = \frac{1}{1 + 0,3913 \cdot (y - 1)} \quad (7.2)$$

gdzie stała jest stosunkiem mas molowych składników mieszaniny ( $M_w/M_{et} = 0,018/0,046$ ).

Na rys.7.2 przedstawiono graficznie zależności pomiędzy udziałem objętościowym etanolu w roztworze ciekłym  $x_{v,et}$ , gęstością roztworu ciekłego w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , udziałem masowym wody  $y$  w roztworze oraz udziałem molowym wody  $y_{mol}$ .

Przykładowy sposób użycia rys.7.2 jest następujący. Załóżmy, że mieszanina woda – etanol zawiera 22% molowe wody ( $y_{mol} = 0,22$ ; punkt a). Udział masowy wody określamy na podstawie przebiegu linii 3 tj. znajdujemy punkt b, a następnie punkt c. Z położenie tego ostatniego wynika, że  $y = 0,100$ . Określimy teraz gęstość tego roztworu po skropleniu. Tę gęstość wyznacza punkt e na lewej osi pionowej ( $\rho = 818 \text{ kg/m}^3$ ). Z wykresu wyznacza się również udział objętościowy etanolu w roztworze ciekłym. W tym celu znajdujemy punkt f, a następnie punkt g, z którego wynika, że  $x_{v,et} = 0,933$ .

### 7.1.3. Właściwości cieplne układu

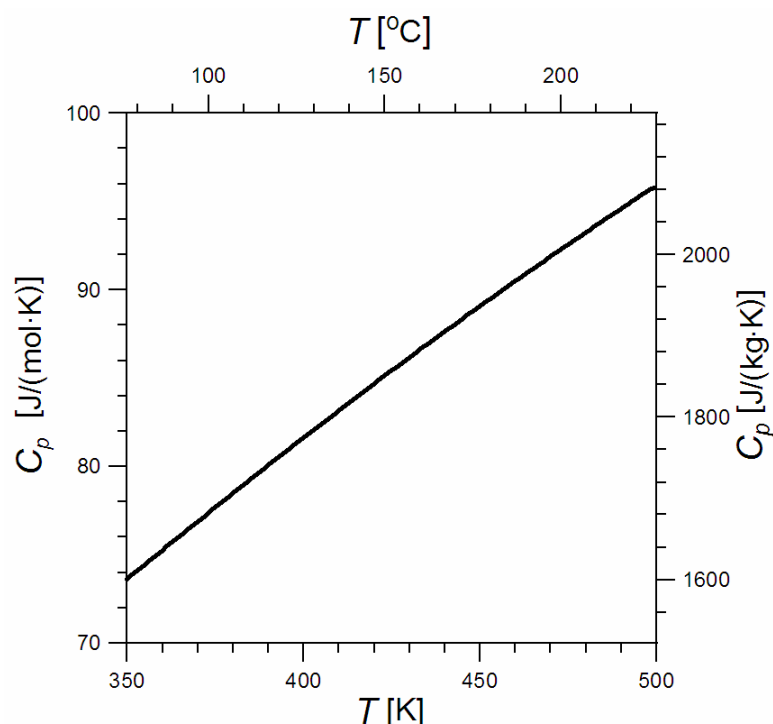
Ciepło molowe parowego etanolu można wyznaczyć z równania [78]

$$C_p = 49,20 + 145,77 \cdot \left[ \frac{1662,8/T}{\sinh(1662,8/T)} \right]^2 + 93,90 \cdot \left[ \frac{744,7/T}{\cosh(744,7/T)} \right]^2 \quad \text{[J/mol} \cdot \text{K]} \quad (7.3)$$

Przy czym  $T$  jest temperaturą bezwzględną [K].

Na rys.7.3 przedstawiono zależność pomiędzy ciepłem molowym gazowego etanolu, a temperaturą.

Przy symulacji cyfrowej procesu założono, że ciepło molowe fazy gazowej jest równe ciepłu molowemu czystego, parowego etanolu. Jako wartość średnią przyjęto  $C = 90 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ .



Rys.7.3. Zależność ciepła właściwego etanolu w fazie gazowej od temperatury

Współczynnik przenikania ciepła przez ściankę aparatu wyznaczono na podstawie parametrów izolacji oraz oszacowanych współczynników wnikania po obydwu stronach ścianki. Przyjęto współczynnik wnikania od gazu do ścianki wewnętrznej  $5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ , zaś od ścianki do otoczenia –  $20 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ . Przy izolacji kolumny materiałem o współczynniku przewodzenia ciepła  $0,055 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  i grubości  $0,1 \text{ m}$  współczynnik przenikania ciepła wynosi:

$$U = \frac{1}{1/5 + 0,1/0,055 + 1/20} \cong 0,5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$$

Wartości liczbowe wielkości stosowanych podczas symulacji cyfrowej efektów termicznych procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego przedstawiono w Tabeli 7.1. Obliczenie innych niezbędnych wielkości przedstawiono poniżej.

Równowagową zawartość wody w ziarnach (względem stężenia wody w surowcu) wyznaczono z równania Dubinina-Raduszkiewicza:

$$q_{m0} = 0,198 \cdot \exp \left[ -2,33 \cdot 10^{-7} \left( \frac{33}{3} \right) \cdot \ln^2 \left( \frac{624800}{0,3 \cdot 10^6 \cdot 0,253} \right) \right]$$

przy czym podstawiono ciśnienie nasyconej pary wodnej w temperaturze 160°C wynoszące  $P_{sat} = 624800 \text{ Pa}$ .

Masa adsorbentu w kolumnie wynosi:

$$m_p = SL(1 - \varepsilon) \rho_p = \pi/4 \cdot (0,4)^2 \cdot 4 \cdot (1 - 0,4) \cdot 1190 = 2243 \text{ kg} \quad (7.4)$$

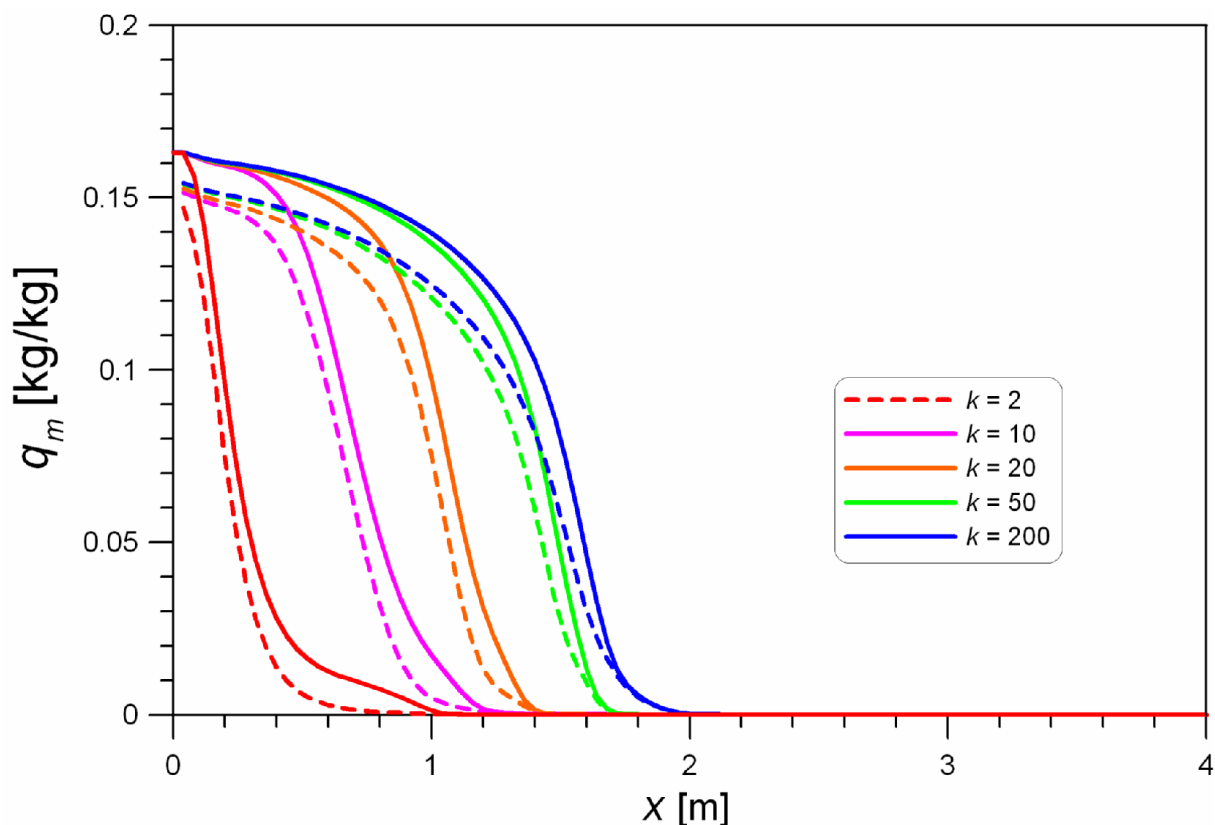
Tablica 7.1. Dane liczbowe wykorzystane przy symulacji procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego

Wielkość	Wartość	Wielkość	Wartość
Gęstość pozorna ziaren $\rho_p$	1190 kg/m <sup>3</sup>	Współczynnik wnikania masy $k_s$	0,012 s <sup>-1</sup>
Ciepło właściwe ziaren $c_p$	960 J/(kg·K)	Czas trwania półcyklu $t$	480 s
Porowatość złoża $\varepsilon$	0,4	Masowe natężenie przepływu surowca $\dot{m}_0$	0,228 kg/s
Udział molowy wody w surowcu $y_{mol0}$	0,253	Stopień recyrkulacji $G$	0,239
Temperatura surowca $T_0$	160°C (433 K)	Ciśnienie podczas etapu adsorpcji $P_H$	0,3·10 <sup>6</sup> Pa
Ciepło molowe fazy gazowej $C$	90 J/(mol·K)	Ciśnienie podczas etapu płukania $P_L$	0,03·10 <sup>6</sup> Pa
Średnica kolumny $d_c$	1 m	Ciepło adsorpcji $Q_{st}$	51900 J/mol
Wysokość złoża $L$	4 m	Współczynnik przenikania ciepła przez ścianę aparatu $U$	0,5 W/(m <sup>2</sup> K)
Stała $q_{ms}$ w równaniu równowagi D-R	0,198 kg/kg	Temperatura otoczenia $T_f$	20°C (293 K)
Stała $b$ w równaniu równowagi D-R	2,33·10 <sup>-7</sup> K <sup>-2</sup>		

## 7.2. Symulacja profili stężeń i temperatur

Do symulacji efektów termicznych wykorzystano algorytm rozwiązania równań modelu nieizotermicznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego przedstawionego w rozdziale 4.5.5. Jako parametry procesu zastosowano wartości przedstawione w tabeli 7.1.

Na rys.7.4 przedstawiono przebieg profili stężeń wody w ziarnach adsorbentu po zakończeniu etapów adsorpcji oraz płukania w kolejnych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych.



Rys. 7.4. Profile stężeń wody w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji i płukania przy różnych liczbach cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych

Stwierdzono, że dla  $k = 200$  układ pracuje już w cyklicznym stanie ustalonym. Dla poszczególnych liczb cykli linie ciągłe dotyczą stanu po zakończeniu etapu adsorpcji, zaś linie przerywane dotyczą stanu po zakończeniu etapu płukania. Jak widać, bez względu na liczbę cykli odległość pomiędzy liniami charakteryzującymi stan po zakończeniu poszczególnych etapów leżą blisko siebie, a więc pojemność złoża jest wykorzystywana tylko w niewielkim stopniu. Wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej złoża  $m_w/m_{w,max}$  w poszczególnych cyklach przedstawiono w tabeli 7.2. Przedstawione wartości obliczono

według następujących zależności: maksymalna masa wody jaka może być zaadsorbowana przez złożę wynosi:

$$m_{w,max} = q_{m0} \cdot m_p \quad (7.5)$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymano:  $m_{w,max} = 0,1631 \cdot 2243 = 365,8$  kg. Masa wody zaadsorbowana w jednym cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym:

$$m_w = (\langle \bar{q}_m \rangle_{ads} - \langle \bar{q}_m \rangle_{pur}) \cdot m_p \quad (7.6)$$

przy czym średnią zawartość wody w złożu obliczano przez numeryczne całkowanie profilu stężeń:

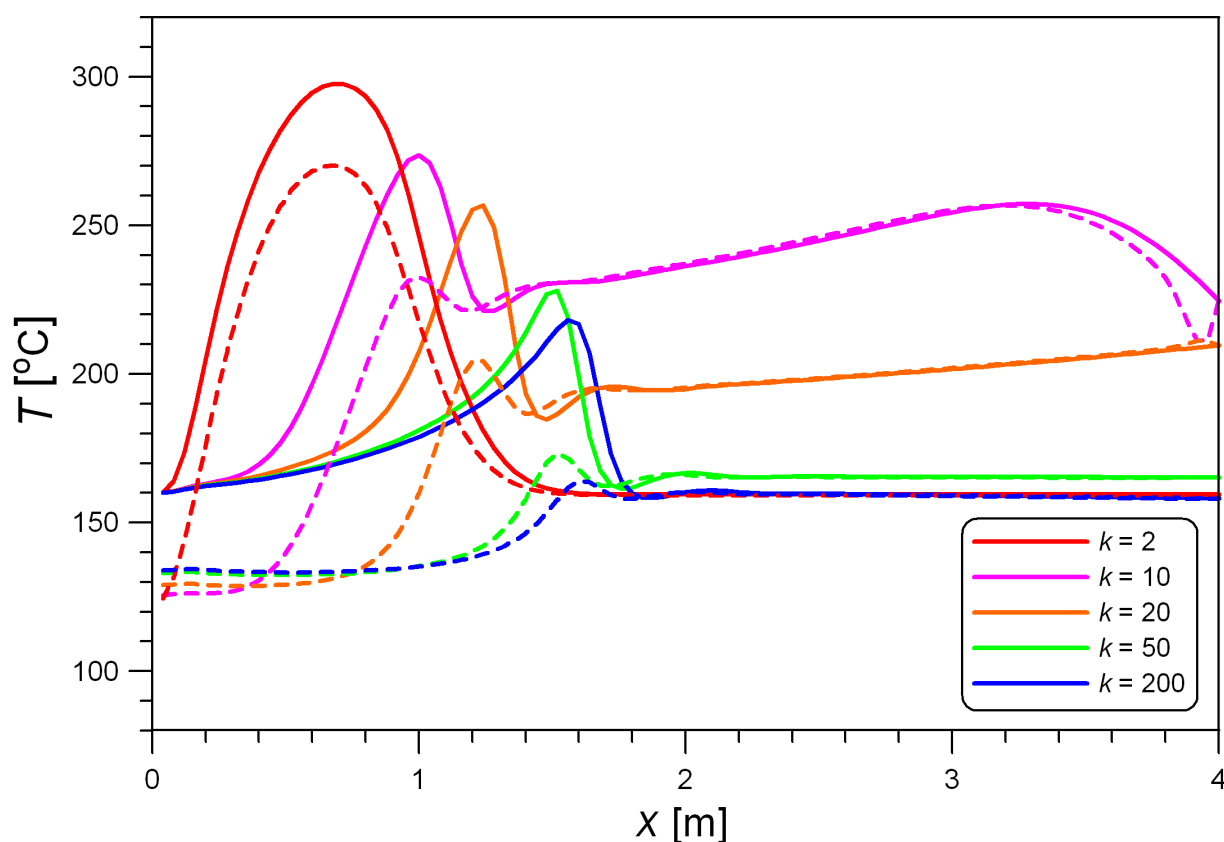
$$\langle \bar{q}_m \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L \bar{q}_m dx \quad (7.7)$$

Front stężeń przesuwa się w trakcie trwania kolejnych cykli i zatrzymuje się po osiągnięciu cyklicznego stanu ustalonego. Dla danych liczbowych dla których przeprowadzono symulację, front stężeń nie przekroczył połowy wysokości złoża. A więc niewykorzystana druga połowa złoża praktycznie nie bierze udziału w procesie adsorpcyjnego przenoszenia masy.

*Tabela 7.2. Wielkości stosowane przy obliczeniach stopnia wykorzystania pojemności adsorpcyjnej złoża*

	$k = 2$	$k = 10$	$k = 20$	$k = 50$	$k \rightarrow \infty$ ( $k = 200$ )
$\langle \bar{q}_m \rangle_{ads}$ [kg/kg]	0,0098	0,0271	0,0391	0,0509	0,0545
$\langle \bar{q}_m \rangle_{pur}$ [kg/kg]	0,0070	0,0230	0,0342	0,0453	0,0488
$m_w$ [kg]	6,48	9,32	10,97	12,53	12,88
$m_w/m_{w,max}$ [%]	1,8	2,5	3,0	3,4	3,5
$\langle T \rangle_{ads}$ [K]	455,1	500,1	465,0	440,4	436,9
$\langle T \rangle_{ads}$ [K]	446,8	488,8	451,2	423,9	419,6
$Q$ [MJ]	18,2	24,7	29,0	35,7	37,0
$Q_{strat}$ [MJ]	0,48	0,61	0,50	0,42	0,41
$Q_{st}$ [J/mol]	51900	48900	48400	51900	52300

Na rys.7.5 przedstawiono profile temperatur w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji oraz płukania w kolejnych cyklach adsorpcyjno-desorpcyjnych. Przebiegi temperatury mają znacznie bardziej złożony przebieg niż przebiegi stężeń przedstawione na poprzednim rysunku. Przede wszystkim zmiany temperatur obejmują całą wysokość złoża, również tą, która nie pracuje jako adsorbent. Ta część odgrywa rolę akumulatora ciepła (oprócz tego stanowi ona bufor zabezpieczający przed przebicciem w przypadkach awaryjnych). Dla



Rys.7.5. Profile temperatur w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji i płukania przy różnych liczbach cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych

początkowych cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych ( $k = 2$ ) zauważalny jest znaczny wzrost temperatury złoża w niewielkiej odległości od wlotu do złoża. Dla warunków jakie stosowano przy symulacji ten wzrost temperatury jest największy po adsorpcji w drugim cyklu i występuje w odległości ok. 0,7 m od wlotu surowca. Maksymalna temperatura wynosi  $300^{\circ}\text{C}$ , a więc przyrost w stosunku do temperatury wlotowej wynosi 140 K. W trakcie początkowych cykli temperatura złoża osiąga zatem lokalnie wysokie wartości. Silnie

ogrzana, na skutek wydzielania się ciepła adsorpcji, faza gazowa natrafia w trakcie dalszego przepływu przez złożę na jeszcze nieogrzaną dalszą część złoża i wychładza się osiągając na wylocie z kolumny temperaturę zbliżoną do wlotowej. W trakcie płukania w początkowych cyklach temperatury są niższe niż w trakcie etapu adsorpcji ale mimo to osiągają 270°C przy czym maksimum jest zlokalizowane prawie w tym samym miejscu, w którym występowało maksimum temperatury podczas adsorpcji.

W miarę trwania kolejnych cykli maksymalna temperatura ma coraz mniejsze wartości, a położenie w którym występuje przesuwa się zgodnie z kierunkiem przepływu gazu podczas etapu adsorpcji. Ogrzana faza gazowa nie jest jednak już w stanie wychłodzić się podczas przepływu przez dalszą część złoża, ponieważ to złożę na skutek akumulowania ciepła ma coraz wyższą temperaturę. Zatem piki temperatury występujące dla początkowych cykli ulegają spłaszczeniu czyli zmiany temperatur stają się łagodniejsze. Dla cyklicznego stanu ustalonego maksymalna temperatura po zakończeniu etapu adsorpcji wynosi już tylko ok. 218°C i występuje ok.1,6 m od wlotu do złoża. Po etapie płukania pik temperatury praktycznie nie istnieje, a całe złożę znajduje się w przedziale temperatur 130-160°C.

Przez całkowanie profili temperatur można obliczyć średnią temperaturę złoża:

$$\langle T \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L T dx \quad (7.8)$$

Odwadnianie etanolu wiąże się z wydzielaniem ciepła adsorpcji wody. Ciepło wydzielone w trakcie jednego cyklu można obliczyć według zależności:

$$Q = \langle T \rangle_{ads} - \langle T \rangle_{pur} \cdot m_p \cdot c_p \quad (7.9)$$

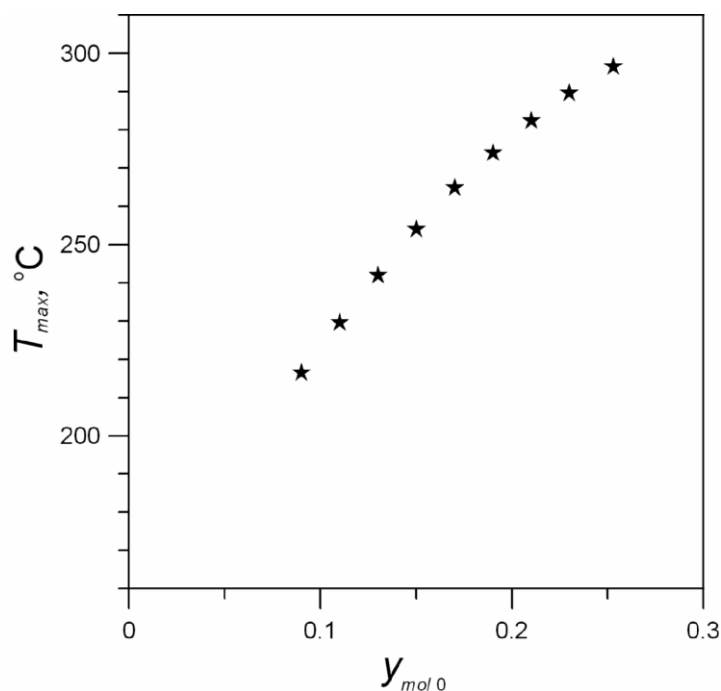
Wydzielenie ciepła w ilości  $Q$  wynika z zaadsorbowania wody w ilości  $m_w$ . Dla cyklicznego stanu ustalonego wyznaczono następujące wartości odpowiadające przebiegom na rys.7.5:  $\langle T \rangle_{ads} = 163,7^\circ\text{C}$ ,  $\langle T \rangle_{pur} = 146,4^\circ\text{C}$ , stąd  $Q = 75,9$  MJ. Obliczony stosunek  $Q/m_w = 58900$  J/mol jest zgodny z wartością ciepła adsorpcji wody. Niedokładność wynika z nieuwzględnienia strat cieplnych przez ściankę aparatu.

### 7.3. Zasilanie mieszaniną złożoną z surowca i odwodnionego produktu

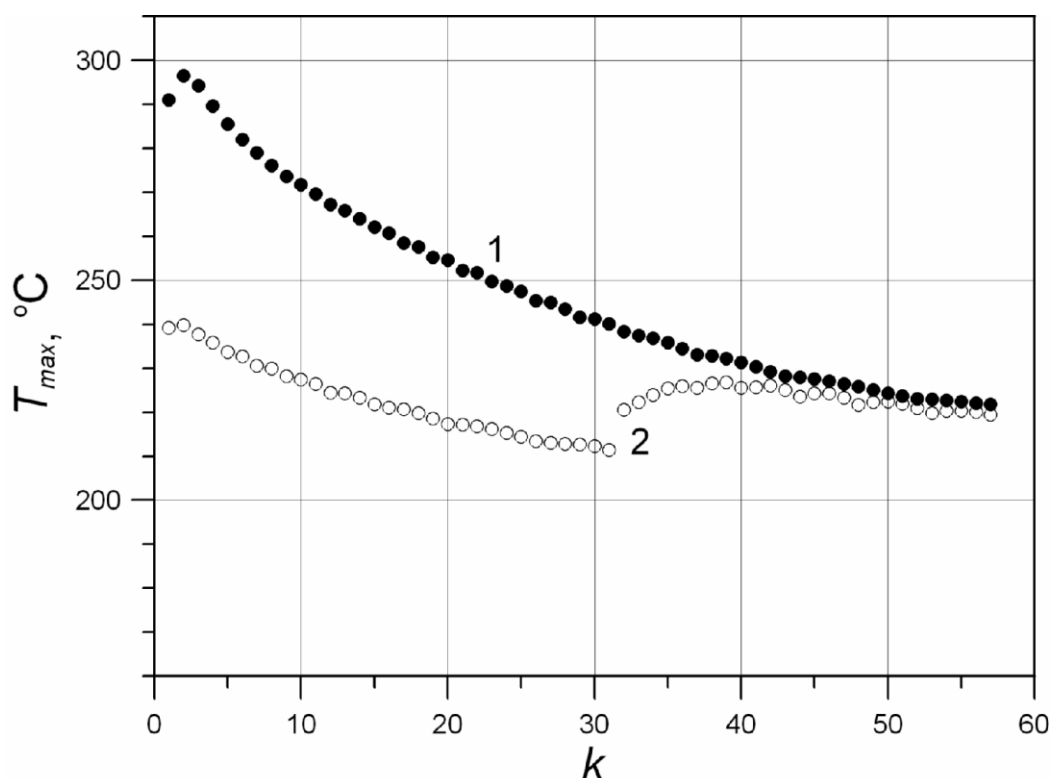
Im mniej wody zawiera surowiec, tym maksymalna temperatura osiągana w trakcie rozruchu instalacji odwadniającej jest niższa. Zależność przedstawiono na rys.7.6. A więc, stosując do zasilania instalacji w okresie rozruchu surowiec zmieszany z produktem, można obniżyć maksymalną temperaturę złoża. Gdy złożę adsorbentu zostanie częściowo nasycone wodą, można zaprzestać mieszania i rozpocząć zasilanie samym surowcem. Nie spowoduje to

powstania tak wysokiej temperatury jak w przypadku kontaktu z czystym adsorbentem. Wynika to z obniżenia siły napędowej procesu adsorpcji, co powoduje zmniejszenie intensywności wydzielania się ciepła.

Wyniki symulacji takiego procesu przedstawiono na rys.7.7. Przebieg oznaczony linią 1 (maksymalna temperatura po etapie adsorpcji) dotyczy procesu, w którym instalacja od początku jest zasilana surowcem zawierającym 25,3% molowych wody W drugim cyklu układ osiąga maksymalną temperaturę ok. 300°C (por. rys.7.5). Linia 2 dotyczy procesu, w którym przez początkowe 30 cykli podawany jest surowiec zmieszany z bezwodnym etanolem w stosunku 1:1. Jak widać, w tym przypadku maksymalna temperatura - to tylko ok. 240°C. Po 30 cyklach ta maksymalna temperatura spada do ok. 210°C. Po zmianie zasilania maksymalna temperatura wzrasta, ale w sposób umiarkowany nie przekraczając 230°C.



Rys.7.6. Zależność pomiędzy zawartością wody w surowcu, a maksymalną temperaturą złoża w trakcie rozruchu



Rys.7.7. Maksymalne temperatury w kolejnych cyklach  
 1. Zasilanie surowcem, 2. Zasilanie surowcem zmieszany z bezwodnym etanolem

Należy zwrócić uwagę, że w rzeczywistości maksymalne temperatury powstające w złożu są wyższe od wyżej przytoczonych. Wynika to z uproszczeń stosowanego modelu matematycznego procesu. Założono bowiem, że temperatury gazu i ziaren są w danym przekroju takie same. W rzeczywistości są nieco różne, przy czym ziarno ma temperaturę wyższą, a gaz niższą co wynika z tego, że ciepło adsorpcji jest generowane w miejscu zaadsorbowania (w ziarnie). Abstrahując od tych nieścisłości można sformułować następujący jakościowy wniosek: stosując przy rozruchu instalacji zasilanie surowcem zmieszany z bezwodnym etanolem można istotnie obniżyć maksymalną temperaturę złoża zabezpieczając proces przed awarią.

#### 7.4. Symulacja procesu przy wprowadzeniu inertnego akumulatora ciepła

W literaturze można spotkać propozycje częściowego zastąpienia złoża adsorbentu złożem z wypełnieniem inertnym. Takie wypełnienie pełni rolę akumulatora ciepła; ziarna nagrzewają się w etapie adsorpcji i oddają ciepło w etapie płukania. Model matematyczny procesy adsorpcyjno-desorpcyjnego wykorzystywany w tej pracy stwarza możliwość sprawdzenia ewentualnych korzyści jakie niesie z sobą częściowe wprowadzenie inertnego

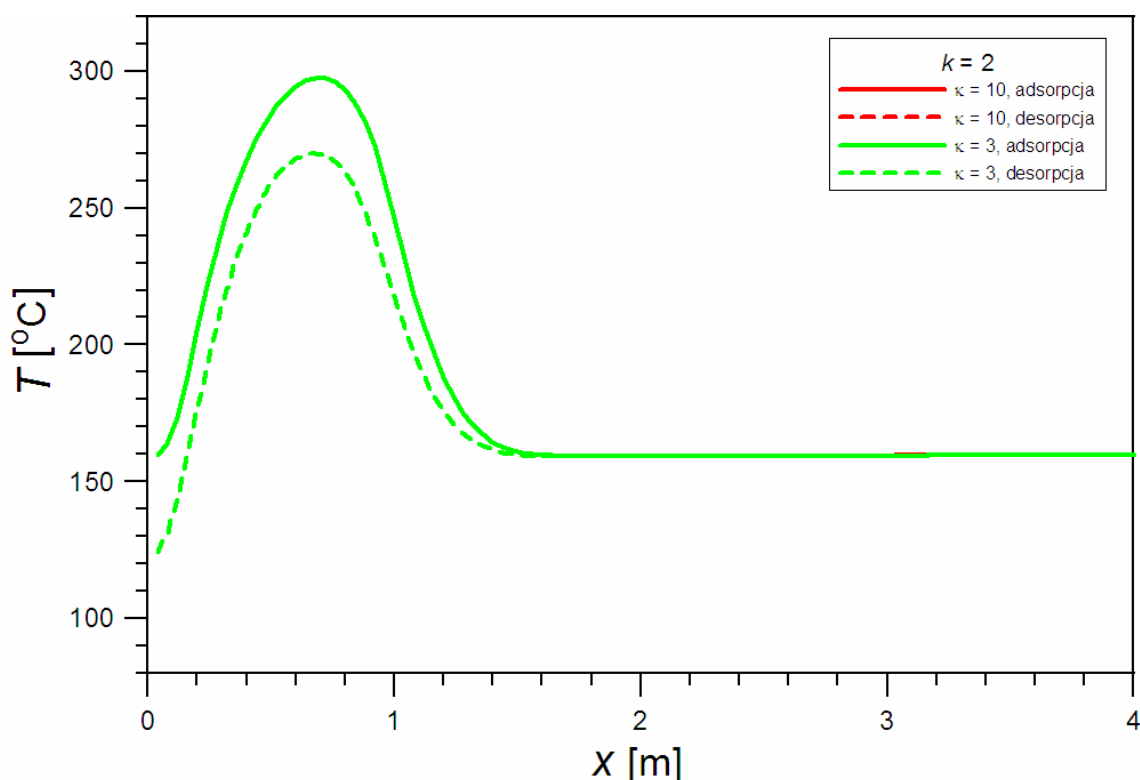
wypełnienia zamiast warstwy adsorbentu. Aby rozważyć taki proces należało zmodyfikować model matematyczny przedstawiony w rozdziale 4.4.2.

Rozważono złożę składające się z dwóch części. Pierwszą część stanowi warstwa adsorbentu, zaś drugą – warstwa inertnego wypełnienia o wysokości  $L_{in}$ . Warstwa interna nie ma zdolności adsorpcyjnych, natomiast obydwie warstwy mają zdolności do akumulacji ciepła. Przy założeniu, że porowatości obydwu warstw są takie same, stosunek pojemności cieplnej obydwu warstw charakteryzuje współczynnik  $\kappa$  definiowany następująco:

$$\kappa = \frac{c_{p,in} \rho_{p,in}}{c_p \rho_p} \quad (7.10)$$

Dla warstwy z inertnym wypełnieniem stałe  $B_4$  i  $B_8$  w równaniach (4.75) pozostają bez zmian, natomiast pozostałe stałe wynoszą:  $B_1 = 0$ ,  $B_{2in} = \kappa B_2$ ,  $B_3 = 0$ ,  $B_5 = 0$ ,  $B_7 = 0$ .

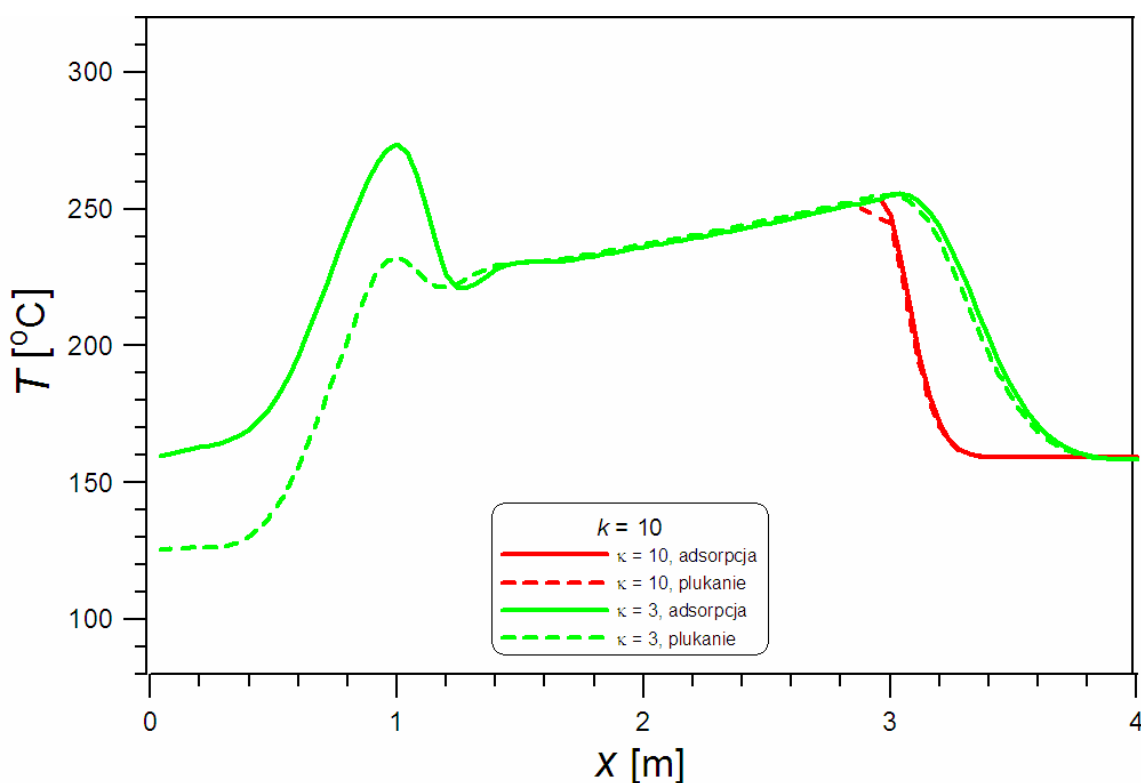
Rys.7.8 dotyczy jednego z początkowych (drugiego) cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych. Fala termiczna nie dotarła jeszcze do warstwy inertnej, stąd właściwości fizyczne tej warstwy ( $\kappa$ ) nie mają wpływu na profile temperatur zarówno po etapie adsorpcji, jak i po etapie płukania.



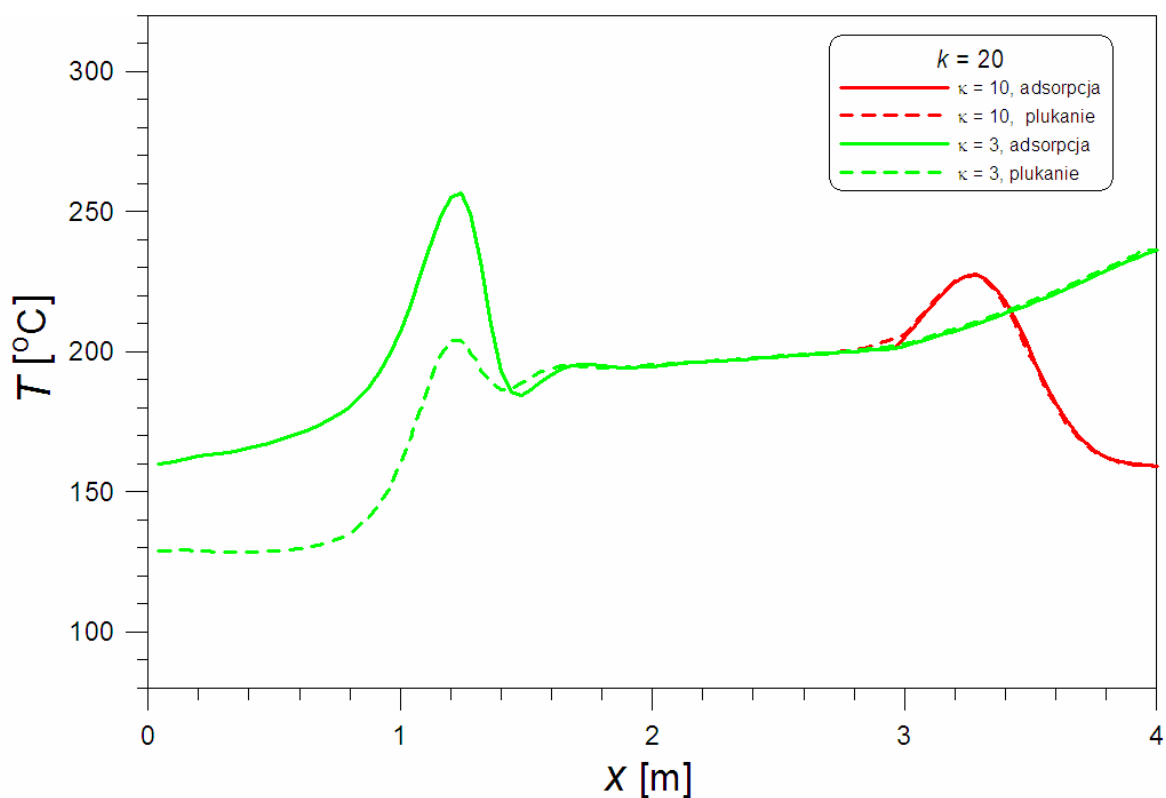
Rys.7.8 Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=2$ .

Po 10 cyklach ujawniają się właściwości warstwy inertyjnej. Warstwa o większej pojemności cieplnej osiąga wyraźnie niższą temperaturę od warstwy z mniejszą pojemnością. Sytuację tą przedstawiono na rys.7.9. Widać wyraźne trzy strefy w aparacie. W „pracującej” części złoża (w której zachodzą procesy adsorpcji i desorpcji) tj. w zakresie 1-1,3 m, profile po etapie adsorpcji i płukania wyraźnie się różnią. Temperatura po adsorpcji jest znacznie wyższa od temperatury po płukaniu złoża. W strefie środkowej  $x = 1,3-3,0$  m temperatury po obydwu etapach są takie same, a ponadto niewiele zmieniają się z położeniem. W strefie z inertnym wypełnieniem temperatury po obydwu etapach są również takie same ale silnie zmieniają się z położeniem. Dla pierwszych dwóch stref właściwości cieplne inertnego wypełnienia nie mają znaczenia, w strefy trzeciej przebieg profili temperatur silnie zależy od pojemności cieplnej złoża.

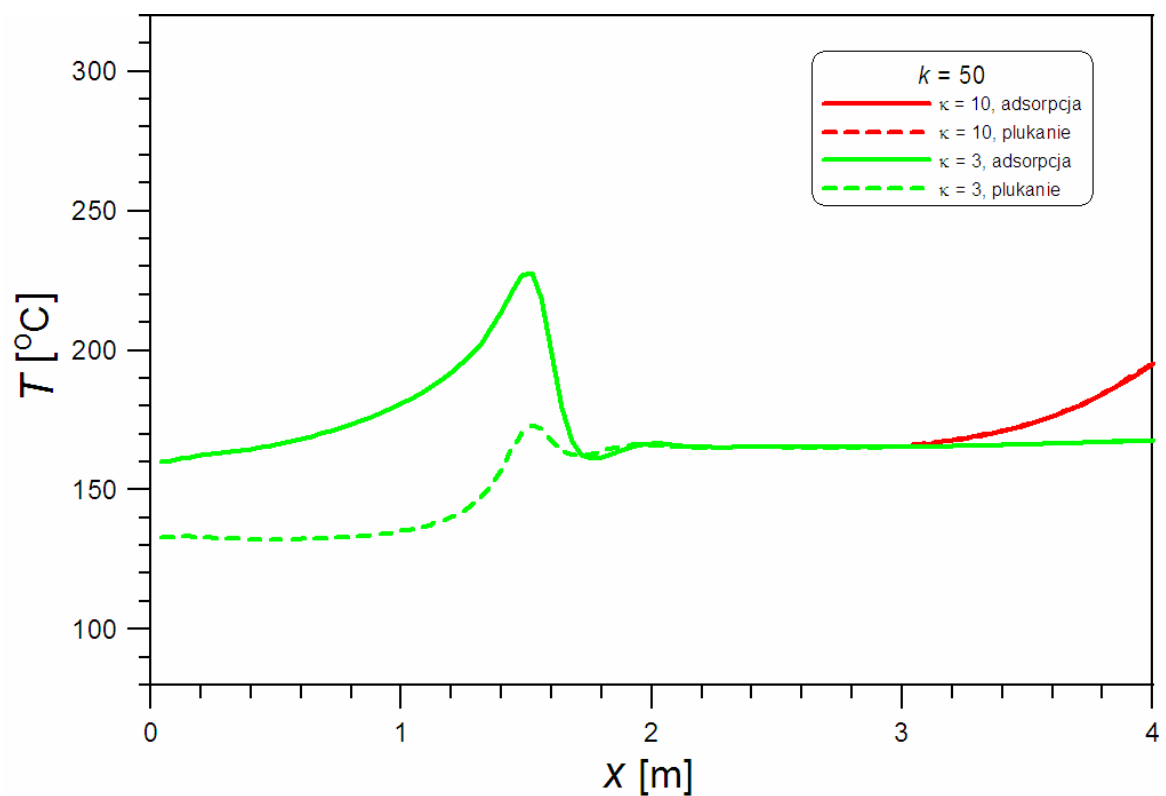
Dla  $k = 20$  profile temperatur są przedstawione na rys.7.10. Profil temperatury dla części środkowej stabilizuje się, a przy  $k = 50$  osiąga plateau (rys.7.11). Po 50 cyklach temperatura warstwy inertyjnej dla  $\kappa = 10$  jest wyższa niż dla  $\kappa = 3$ . Wynika to z zatrzymywania ciepła w złożu przez ciało o dużej pojemności cieplnej.



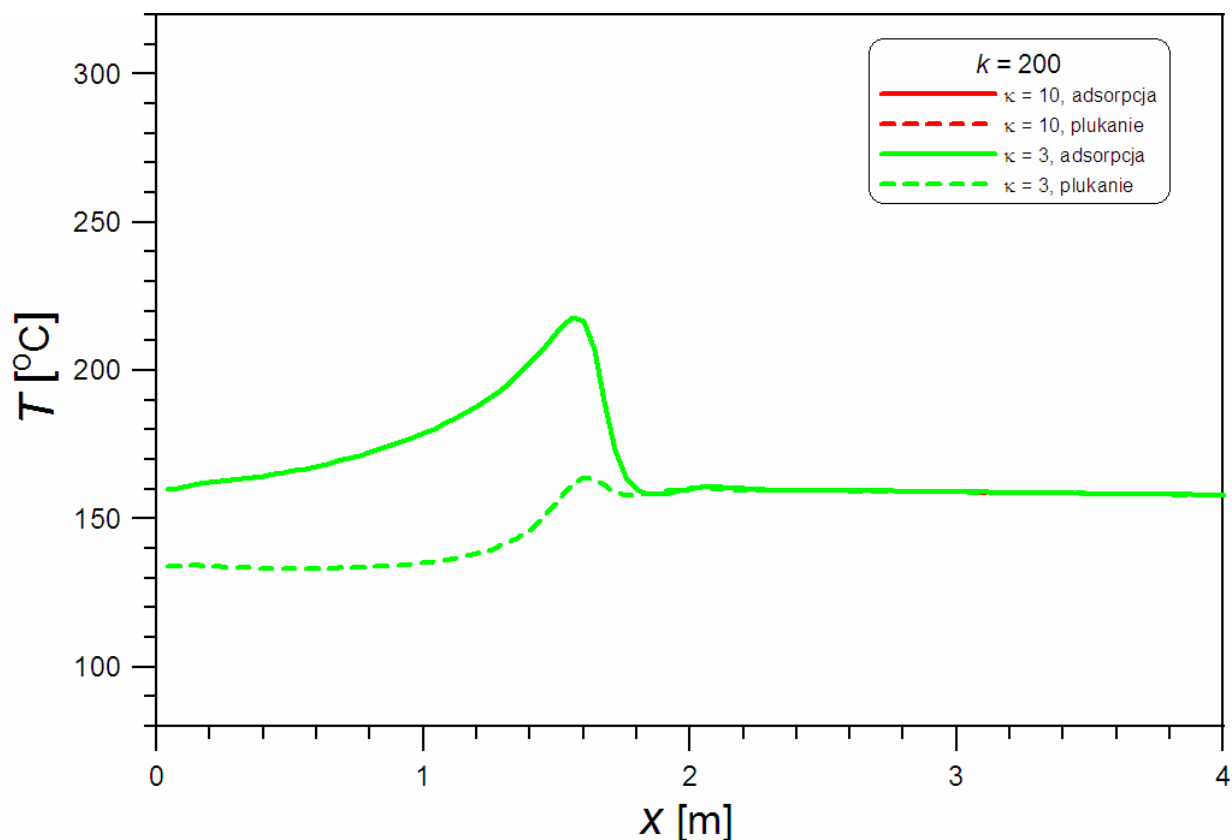
Rys.7.9. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertyjnym dla  $k=10$ .



Rys. 7.10. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=20$ .



Rys. 7.11. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=50$



Rys.7.12. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=200$

Na rys 7.12 przedstawiono profile temperatur w złożu dla cyklicznego stanu ustalonego ( $k = 200$ ). Wielkość  $\kappa$  nie odgrywa już żadnej roli; warstwa interna ma taka sama temperaturę jak sąsiadująca z nią warstwa adsorbentu. Profil temperatur (a również stężeń) dla cyklicznego stanu ustalonego ma taki sam przebieg jak w przypadku, gdy cały aparat był wypełniony adsorbentem (rys.7.5).

Istnienie inertej warstwy wypełnienia nie ma zatem wpływu na warunki procesu gdy zostaje osiągnięty cykliczny stan ustalony. Zmianie ulegają jedynie temperatury w okresie rozruchu. Te zmiany nie dotyczą jednak ani stężeń ani temperatur w „pracującej” części złoża, zatem nie mają wpływu na czystość otrzymywanego produktu.

## 8. WNIOSKI

1. W wielu krajach świata obserwuje się znaczący wzrost produkcji biopaliw. Ograniczone zasoby ropy naftowej zmuszają bowiem do poszukiwania alternatywy w postaci paliw odnawialnych. Produkcja etanolu paliwowego z odpadów ma przed sobą szerokie perspektywy rozwoju ze względu na nieograniczoną i niewyczerpalną bazę surowcową. Produkt po fermentacji etanolowej jest zateżony przez destylację, a następnie odwadniany. Praktyczne znaczenie mają obecnie dwa sposoby odwadniania etanolu paliwowego: poprzez adsorpcję na zeolitach oraz poprzez perwaporację. Odwadnianie etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej jest aktualnie najczęściej stosowanym sposobem usuwania wody z destylatu etanolowego.

2. Modelowanie i projektowanie procesu odwadniania etanolu wymaga znajomości równowagi procesu. Zależności dotyczące równowagi adsorpcji wody na zeolitach 3A nie są dotąd jednoznacznie ustalone. Na podstawie danych literaturowych opracowano dwie zależności oparte na potencjałowej teorii adsorpcji. Jedną z nich jest zależność Dubinina-Raduszkiewicza (4.5). Do dokładniejszej analizy można wykorzystać zależność (4.9), która precyzyjnie odzwierciedla rzeczywisty, złożony przebieg zależności równowagowej. Na podstawie równania (4.9) można określić zależność ciepła adsorpcji od temperatury procesu oraz od zawartości wody w ziarnach adsorbentu.

3. Na przebieg cyklicznych procesów adsorpcyjno-desorpcyjnych ma wpływ wiele parametrów ruchowych, konstrukcyjnych oraz właściwości fizykochemiczne stosowanych czynników. Ze tego względu analiza wpływu poszczególnych parametrów jest niemożliwa bez przeprowadzenia symulacji cyfrowej procesu opartej na modelu matematycznym. W pracy przedstawiono dwa modele matematyczne: model procesu izotermicznego i nieizotermicznego.

4. W obliczeniach symulacyjnych procesów cyklicznych ważnym zagadnieniem jest sformułowanie numerycznego kryterium osiągnięcia cyklicznego stanu ustalonego procesu. Zastosowane kryterium zbieżności pozwala na prawidłowe zakończenie obliczeń numerycznych. Do osiągnięcia cyklicznego stanu ustalonego należało wykonać dużą liczbę iteracji; najczęściej w granicach 100-250.

5. W wyniku weryfikacji modelu procesu izotermicznego stwierdzono, że uzyskane profile stężeń i krzywe przebiecia zgadzają się jakościowo z wynikami otrzymanymi

w badaniach doświadczalnych opisanych w [15]. Potwierdzono zatem prawidłowość przedstawionego modelu matematycznego procesu.

6. Symulacja cyfrowa odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej doprowadziła do sformułowania następujących prawidłowości:

- Wraz ze wzrostem natężenia przepływu surowca rośnie zawartość pary wodnej w strumieniu wylotowym. Dla określonych wartości natężenia przepływu surowca i stosunku ciśnień stosowanych podczas adsorpcji i płukania ( $P_H/P_L$ ) większą czystość produktu uzyskuje się dla wyższej wartości ciśnienia adsorpcji. A więc korzystniej jest zwiększyć ciśnienie podczas adsorpcji niż tyle samo razy obniżyć ciśnienie podczas płukania.
- Stężenie wody w odwodnionym produkcie (rafinacie) wzrasta wraz ze wzrostem długości czasu trwania półcyklu i wraz ze spadkiem wysokości złoża. Przebieg ten ma charakter gwałtowny dla złoża o wysokości poniżej 1,5 m. Po przekroczeniu tej wartości strumień opuszczający kolumnę adsorpcyjną zawiera śladową ilość wody praktycznie bez względu na wartość stężenia wody na wlocie. Dla długich czasów półcyklu może wystąpić przebicie złoża, jeżeli będzie ono miało niewystarczającą wysokość w stosunku do czasu trwania półcyklu.
- Istotny wpływ na zawartość wody w produkcie otrzymywanym w etapie płukania (ekstrakt) ma czas trwania płukania (półcyklu); wraz z jego wzrostem stężenie wody na wlocie maleje. Wynika to stąd, że w trakcie trwania procesu desorpcji maleje siła napędowa i do strumienia płuczącego przedostaje się coraz mniej wody. Wpływ zawartości wody w surowcu na zawartość wody w strumieniu wylotowym w etapie płukania jest wyraźny; zawartość wody rośnie. Spowodowane jest to tym, że w etapie adsorpcji ziarna pochłonęły więcej wody, zatem w wyniku płukania złoża również większa jej ilość ulega desorpcji.
- Im wyższy stopień recyrkulacji, tym otrzymuje się bardziej odwodniony etanol. Związane jest to z tym, że zawierając większą ilość odwodnionego etanolu do płukania złoża zostanie dokładniej zregenerowane co daje korzystniejsze warunki przy adsorpcji prowadzonej w następnym półcyklu. Wpływ wysokości złoża jest znaczący gdy złoże ma wysokość poniżej 1,5 m.
- Im wyższa temperatura surowca, tym produkt na wlocie z adsorbera zawiera więcej niezaadsorbowanej pary wodnej co wynika z niekorzystnych warunków równowagi procesu adsorpcji. Wpływ temperatury jest jednak mniej wyraźny dla dużych wysokości złoża (powyżej 1,5 m).

7. W procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym pojemność złoża jest wykorzystywana tylko w niewielkim stopniu. Front stężeń przesuwa się w trakcie trwania kolejnych cykli i zatrzymuje się po osiągnięciu cyklicznego stanu ustalonego. Dla danych liczbowych dla których przeprowadzono symulację, front stężeń nie przekroczył połowy wysokości złoża. A więc niewykorzystana druga połowa złoża praktycznie nie bierze udziału w procesie adsorpcyjnego przenoszenia masy.

8. W procesie adsorpcyjno-desorpcyjnym zmiany temperatur obejmują całą wysokość złoża, również tą, która nie pracuje jako adsorbent. Ta część odgrywa rolę akumulatora ciepła (oprócz tego stanowi ona bufor zabezpieczający przed przebicciem w przypadkach awaryjnych). Dla początkowych cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych zauważalny jest znaczny wzrost temperatury złoża w niewielkiej odległości od wlotu do złoża. Dla warunków jakie stosowano przy symulacji ten wzrost temperatury jest największy po adsorpcji w drugim cyklu i występuje w odległości ok. 0,7 m od wlotu surowca. Maksymalna temperatura wynosi 300°C, a więc przyrost w stosunku do temperatury wlotowej wynosi 140 K.

9. Stosując przy rozruchu instalacji zasilanie surowcem zmieszonym z bezwodnym etanolem można istotnie obniżyć maksymalną temperaturę złoża zabezpieczając proces przed awarią.

10. Wprowadzenie inertnej warstwy wypełnienia nie ma wpływu na warunki procesu gdy zostaje osiągnięty cykliczny stan ustalony. Zmiany temperatury występują tylko w okresie rozruchu. Te zmiany nie dotyczą jednak ani stężeń ani temperatur w „pracującej” części złoża, zatem nie mają wpływu na czystość otrzymywanego produktu.

## Literatura:

- [1] R.Sims, M.Taylor, *From 1<sup>st</sup> to 2<sup>st</sup> generations biofuel technologies; An overview of current industry and RD & D activities*, November 2008.
- [2] M.Rogulska, A.Gumeniuk, *Biopaliwa – dylematy surowcowe*, Przemysł Chemiczny 85/12 (2006), s.1537-1672.
- [3] W.M.Lewandowski, *Proekologiczne odnawialne źródła energii*, WNT Warszawa, 2007.
- [4] A.Kulczycki, J.Głąb, *Biopaliwa w Polsce*, Chemik, 5, 2008.
- [5] T.Stefanowicz, *Wstęp do ekologii i podstaw ochrony środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1996.
- [6] J.Kijeński, Z.Krawczyk, T.Jakubas, *Perspektywy zastosowania paliw odnawialnych jako materiałów pędnych i surowców energetycznych*, Chemik, Nr 3-4, s. 88-102, 2004.
- [7] L.M.Bednarz, *Etanol, mit czy paliwo przyszłości?*, Przemysł Chemiczny, 87/8 (2008).
- [8] *Etanol absolutny*, PN-A-79521 (1999).
- [9] R.T.Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Imperial College Press, London 1997.
- [10] M.Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier 1990.
- [11] J.D.McMillan, *Bioethanol Production: Status and Prospects*, Renewable Energy, 1997, vol.10, Nr 2/3, pp. 295-302.
- [12] M.L.Paderewski, *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*, WNT Warszawa, 1999.
- [13] W.J.Thomas, B.Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, Butterworth (1998)
- [14] N.W.Kielcew, *Podstawy techniki adsorpcyjnej*, WNT Warszawa 1980.
- [15] K.Kupiec, *Niepublikowane prace Instytutu Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Krakowskiej*, 2008-2009.
- [16] Ł.Zieliński, *Odwadnianie etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej - analiza teoretyczno-doświadczalna procesu*, Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska 2005.
- [17] K.Kupiec, A.Kubala, *Adsorpcyjne odwadnianie etanolu stosowanego jako dodatek do paliw*, Czasopismo Techniczne, 2005, z-7/Ch, s.67-77.
- [18] K. Kupiec, A. Kubala, *Dehydration of ethanol used as a fuel additive*, Environment Protection Engineering, 2006, vol.32, No.1, s.151-159.
- [19] K.Kupiec, A.Kubala, *Odwadnianie etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej – równania bilansowe i zależności termodynamiczne*, Czasopismo Techniczne, 2007, z.1-Ch, s.75-85.

- [20] *Renewable Fuels Association: Ethanol Report – Statistics*, [online-dostęp: 01.04.2010].  
Dostępny w Internecie: <http://www.ethanolrfa.org/>.
- [21] P.W.Madson, D.A.Monceaux, *Fuel Ethanol Production*, (Chapter 17 in: K.Jacques, T.P.Lyons, D.R.Kelsall, *The Alcohol Textbook*. 3<sup>rd</sup> edn, Alltech Inc., 1999).
- [22] *Słonecznik bulwiasty*, [online-dostęp: 01.04.2010]. Dostępny w Internecie:  
[http://pl.wikipedia.org/wiki/S%C5%82onecznik\\_bulwiasty](http://pl.wikipedia.org/wiki/S%C5%82onecznik_bulwiasty)
- [23] *Trawy źródłem energii*, [online-dostęp: 01.04.2010]. Dostępny w Internecie:  
[http://www.ihar.edu.pl/trawy\\_energetyczne.php](http://www.ihar.edu.pl/trawy_energetyczne.php).
- [24] C.W.Skarstrom, *Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption*, Patent USA 2944627, 1960.
- [25] P.G. Montagareuil, D. Domine, *Process for separating binary gas mixture by adsorption*, patent USA Nr 3155468 (1964).
- [26] D.M.Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley&Sons, 1984.
- [27] D.M.Ruthven, S.Farooq, K.S.Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH 1994.
- [28] W. Marsh F. Pramuk, R. Hoke, C. Skarstrom, *Pressure equalization depressuring in heatless adsorption*, Patent USA Nr 3142574 (1964).
- [29] N. Berlin, *Method for providing an oxygen-enriched environment*, Patent USA Nr 3280536 (1966).
- [30] K. Warmuziński, M. Tańczyk, *Calculation of the equalization pressure in PSA systems*, Chemical Engineering Science 58, 3285-3289 (2003).
- [31] I. Nieuwoudt, B. van Dyk, *Separation of ethanol and water from mixtures thereof by extractive distillation*, Patent Nr WO/004469701 (2000).
- [32] A.G. Wheldon, *Method for Removing Water from Ethanol*, Patent USA Nr 4769112 (1988).
- [33] R. Rautenbach, *Procesy membranowe*, WNT, Warszawa (1996).
- [34] W.Kujawski, Ł.Zieliński, *Bioethanol – one of the renewable energy sources*, Environment Protection Engineering, 32, p.143-150 (2006).
- [35] R.B. Derr, *Method of Drying Alcohol*, Patent USA Nr 2137605 (1937).
- [36] J.D. Psaras, J.A. Zahniser, *Dehydration of Ethanol*, Patent USA Nr 4351732 (1982).
- [37] J.W. Priegnitz, *Process for the Separation of Water from Ethanol*, Patent USA Nr 4333740 (1982).
- [38] M.R. Ladish, G.T. Tsao, *Vapour Phase Dehydration of Aqueous Alcohol Mixtures*, Patent USA Nr 4345973 (1982).

- [39] M.R. Ladish, *Separation by Sorption*, (Rozdział 9 w *Advanced Biochemical Engineering* pod red. H.R. Bungay i G.Belfort, J.Wiley (1987)).
- [40] W.F.Ginger, *Method of Removing Water from Ethanol*, Patent USA Nr 4407662, 1983.
- [41] G.Doreau, P.Poizat, *Sposób odwadniania mieszaniny woda/etanol przez adsorpcję wody na sicie molekularnym i regenerację sita molekularnego oraz urządzenie do odwadniania mieszaniny woda/etanol przez adsorpcję wody na sicie molekularnym i regeneracją sita molekularnego*, Opis patentowy PL 184532, 1995.
- [42] S. Jain, A.S. Moharir, P. Li, G. Wozny, *Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study*, *Separation and Purification Technology*, 33, 25 – 43 (2003)
- [43] S. Mijović, M. Mitrović, D. Vučelic, *Laboratory process for ethanol drying in a fixed bed of the zeolite 3A*, *Journal of Serbian Chemical Society*, 62(4), 353-359 (1997).
- [44] K.Kupiec, Ł.Zieliński, D.Jurczak, *Adsorpcyjne metody i urządzenia do odwadniania bioetanolu*, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 2002, Nr 5, s.14-18.
- [45] K.Kupiec, J.Rakoczy, R.Mirek, *Cykliczny proces adsorpcyjno-desorpcyjny usuwania wody z etanolu paliwowego*, *Biuletyn Instytutu Technologii Nafty*, 2005, tom XVII, Nr 4, s. 248-254.
- [46] F. Tihmillioglu, S. Ulku, *Use of Clinoptilolite in Ethanol Dehydration*, *Separation Science and Technology*, 31(20), 2855-2865 (1996).
- [47] W.K. Teo, D.M. Ruthven, *Adsorption of Water form Aqueous Ethanol Using 3A Molecular Sieves*, *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 25, 17-21 (1986).
- [48] E. Gabruś, *Przewidywanie krzywych przebiecia w procesie adsorpcyjnego osuszania ciekłego etanolu*, *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 24, 113-129 (2003).
- [49] E.Gabruś, D.Szaniawska, *Water removal from aqueous ethanol using the adsorption technique*, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2006, 8, 138-140.
- [50] M.R.Ladish, M.Voloch, J.Hong,, P.Blenkowski, G.T.Tsao, *Cornmeal Adsorber for Dehydrating Ethanol Vapors*, *I&EC, Process Design & Development*, 1984, 23, 437-448.
- [51] H.Chang, X-G.Yuan, H.Tian, A-W.Zeng, *Experiment and Prediction of Breakthrough Curves for Packed Bed Adsorption of Water Vapor on Cornmeal*, *Chemical Engineering and Processing*, 2006, 45, 747-754.
- [52] A.Klinkenberg, *Industrial and Engineering Chemistry*, 40, p.1992-1994 (1948).
- [53] J.D.Seader, E.J.Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley&Sons Inc., 2006.

- [54] H.Chang, X-G.Yuan, H.Tian, A-W.Zeng, *Experimental investigation and modeling of adsorption of water and ethanol on cornmeal in an ethanol-water binary vapor*, Chemical Engineering and Technology, 2006, 29, 454-461.
- [55] S.Al-Asheh, F.Banat, N.Al-Lagtah, *Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents*, Trans. IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(A7), 855-864.
- [56] M. Carmo, J. Gubulin, *Ethanol-Water Separation in the PSA Process*, Adsorption, 8, 235-248 (2002)
- [57] J. Guan, X. Hu, *Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electrical analogue*, Separation and Purification Technology, 31, 31-35 (2003)
- [58] M. Boldiš, K. Melzoch, J. Pokorny, M. Kočičík, w: R.Aiello, G.Giordano, F.Testa *Dynamics of sorption columns in dewatering of bioethanol using zeolites*, Studies in Surface Science and Catalysis., vol. 142B, 1663-1670, Elsevier, Amsterdam (2002).
- [59] K.Kupiec, J.Rakoczy, R.Mirek, A.Georgiou, Ł.Zieliński, *Wyznaczanie i analiza krzywych przebiecia w adsorpcyjnym odwadnianiu etanolu na zeolitach*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2003, vol. 24, s. 293-310.
- [60] K.Kupiec, J.Rakoczy, Ł.Zieliński, A.Georgiou, *Adsorption-desorption cycles for vapour ethanol-water mixtures separation*, Adsorption Science and Technology, 2008, vol.26, 3, 209-224.
- [61] K.Kupiec, J.Rakoczy, Ł.Zieliński, *Doświadczalna weryfikacja modelu matematycznego adsorpcji zmiennociśnieniowej*, Przemysł Chemiczny, 2008, 87/2, s.179-182.
- [62] K.Kupiec, J.Rakoczy, E.Lalik, *Modeling of PSA separation process including friction pressure drop in adsorbent bed*, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48 (2009) 1199-1211.
- [63] J.Rakoczy, K.Kupiec, E.Lalik, *Study of bioethanol dehydration by cyclic adsorption-desorption process*, Polish Journal of Environmental Studies, 18, No.1B (2009) 188-191.
- [64] K.Kupiec, Ł.Zieliński, *Wpływ dyspersji wzdłużnej na krzywe przebiecia dla układów adsorpcyjnych z nieliniową równowagą*, Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2001, vol.22, s.843-848.
- [65] E.Lalik, R.Mirek, J.Rakoczy, A.Groszek, *Microcalorimetric study of sorption of water and ethanol in zeolites 3A and 5A*, Catalysis Today, 114, p.242-247 (2006).
- [66] R.Mirek, *Owadnianie etanolu fermentacyjnego na adsorbentach zeolitowych*. Rozprawa doktorska, Politechnika Krakowska 2005.

- [67] B. Sowerby, B.D. Crittenden, *An Experimental Comparison of Type A Molecular Sieves for Drying the Ethanol-Water Azeotrope*, Gas Separation and Purification, 2, 2, 77 (1988).
- [68] M.Simo, C.J.Brown, V.Hlavacek, *Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process*, Computers and Chemical Engineering, 2008, 32, 1635-1649.
- [69] P.Pruksathorn, T.Vitidsant, *Production of pure ethanol from azeotropic solution by Pressure Swing Adsorption*, American Journal of Engineering and Applied Sciences, 2009, 2, 1-7.
- [70] J.Gutenbaum, *Modelowanie matematyczne systemów*, EXIT, Warszawa 2003.
- [71] J.Malczewski, M.Piekarski, *Modele procesów transportu masy, pędu i energii*, PWN, Warszawa 1992.
- [72] D.D.Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998
- [73] R.T.Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience 2003.
- [74] D.Leśniak, *Wyznaczanie profili zawartości wody w złożu zeolitowym po regeneracji próżniowej w cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym*, Praca magisterska, Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, 2009.
- [75] D. Basmadjian, *A little adsorption handbook*, CRC Press 1997.
- [76] R.Pohorecki, S.Wroński, *Termodynamika i kinetyka procesów inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1977.
- [77] *Użytkowe tablice spirytusowe*, Centralny Urząd Jakości i Miar, Warszawa 1968.
- [78] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill (1997).
- [79] A. Marciniak, D. Gregulec, J. Kaczmarek, *Podstawowe procedury numeryczne w języku Turbo Pascal*, Poznań (1994).
- [80] K.Kupiec, J.Rakoczy, *Badanie procesu regeneracji adsorbentu przez przedmuch gazem inertnym pod próżnią*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, Nr 5 (2009) 69-70.
- [81] Grace Davison Molecular Sieves Brochure for Zeolite 3A, W.R. Grace & Co., Baltimore, MD.
- [82] K.Kupiec, Ł.Zieliński, A.Georgiou, *Odwadnianie etanolu na zeolitach*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, Nr 4s, s. 63-65, 2003.
- [83] K.Kupiec, J.Rakoczy, R.Mirek, Ł.Zieliński, *Badanie kinetyki adsorpcji wody na zeolitach z gazowych mieszanin etanol-woda*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, Nr 3S, s. 87-88, 2004.

## Wykaz rysunków i tabel

- Rys. 3.1. Obieg ditlenku węgla w przyrodzie przy zastosowaniu etanolu jako dodatku do paliw
- Rys. 3.3. Drogi konwersji cukru lub skrobi do etanolu i produktów ubocznych [1]
- Rys. 3.2. Światowe trendy w produkcji etanolu [20]
- Rys. 3.4. Schemat konwersji surowców lignocelulozowych do etanolu [1]
- Rys. 3.5. Graficzna interpretacja cyklu zmiennociśnieniowego i zmiennotemperaturowego
- Rys. 3.6. Tryb pracy podczas cyklu PSA w kolumnie A
- Rys. 3.7. Zasada dwukolumnowego procesu PSA
- Rys. 3.8. Fronty temperaturowe (T) i stężeniowe (c) podczas adsorpcji i płukania [27]
- Rys. 3.9. Schemat procesu odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej [44]
- Rys. 3.10. Schemat przyływu strumieni w procesie odwadniania etanolu metodą PSA  
Etanol-pismo pochyłe, woda-pismo proste
- Rys. 4.1. Schemat symulacji komputerowej
- Rys. 4.2. Dane równowagowe adsorpcji pary wodnej na zeolitach 3A [73]
- Rys. 4.3. Zależność pomiędzy zawartością wody w ziarnach W a potencjałem adsorpcyjnym A
- Rys. 4.4. Równowaga adsorpcji wody na zeolitach 3A
- Rys. 4.5. Izostery adsorpcji wody na zeolitach 3A
- Rys. 4.6. Izosteryczne ciepło adsorpcji wody na zeolitach 3A
- Rys. 4.7. Obszar bilansowania kolumny adsorpcyjnej
- Rys. 4.8. Warunki brzegowe w cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnym
- Rys. 4.9. Schemat objaśniający metodę różnic skończonych
- Rys. 5.1. Schemat instalacji doświadczalnej
- Rys. 5.2. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie adsorpcji – seria próbna
- Rys. 5.3. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria I
- Rys. 5.4. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria I
- Rys. 5.5. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria II
- Rys. 5.6. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria II
- Rys. 5.7. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria III

- Rys.5.8. Czasowe zmiany stężenia pary wodnej na wylocie z kolumny w etapie adsorpcji – seria IV
- Rys.5.9. Profile zawartości wody w złożu adsorbentu po etapie płukania – seria IV
- Rys. 6.1. Interpretacja graficzna dochodzenia układu do stanu ustalonego
- Rys. 6.2. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  dla  $P_H/P_L=20$
- Rys. 6.3. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji dla różnych wartości  $P_H/P_L$
- Rys.6.4. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  dla  $P_H/P_L=10$  dla różnych wartości natężenia przepływu surowca
- Rys. 6.5. Szybkość osiągnięcia stanu ustalonego w zależności od liczby iteracji  $k$  przy stałym stosunku  $P_H/P_L=15$  dla różnych wartości natężenia przepływu surowca
- Rys.6.6. Zależność udziału molowego wody na wylocie z adsorbentu od  $\dot{m}_0$  dla różnych wartości  $P_H$  i stałej wartości  $P_L = 0.4 \cdot 10^5$  Pa
- Rys.6.7. Zależność udziału molowego wody na wylocie z adsorbentu od  $\dot{m}_0$  dla  $P_H/P_L = 15$
- Rys.6.8. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoża dla  $y_{mol0}=0,17$ ,  $T_0=140^0C$ ,  $G = 0,25$  – etap adsorpcji
- Rys. 6.9. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych zawartości wody w surowcu oraz  $T_0 = 110$  °C  $G = 0.25$  - etap adsorpcji
- Rys. 6.10. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości temperatur surowca dla  $G= 0,15$ ,  $y_{mol0} = 0,17$  - etap adsorpcji
- Rys 6.11. Wpływ temperatury surowca na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnej wysokości złoża dla  $G = 0,15$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ - etap adsorpcji
- Rys.6.12. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnej wysokości złoża dla  $y_{mol0} = 0,1$ ,  $T_0 = 140^0C$ ,  $G = 0,15$ -etap desorpcji
- Rys. 6.13. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $y_{mol0}$  dla  $T_0 = 110^0C$ ,  $G = 0.25$ -etap desorpcji
- Rys. 6.14. Wpływ zawartości wody w surowcu na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoża dla  $T_0 = 110^0C$ ,  $G = 0.25$  - etap desorpcji
- Rys. 6.15. Wpływ wysokości złoża na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $G$  dla  $T_0 = 110^0C$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ - etap adsorpcji
- Rys. 6.16. Wpływ stopnia recyrkulacji  $G$  na zawartość wody w strumieniu wylotowym dla różnych wysokości złoża dla  $T_0 = 110^0C$ ,  $y_{mol0} = 0,17$ - etap adsorpcji
- Rys.6.17. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $G$  oraz dla  $y_{mol0} = 0.17$ ,  $T_0 = 140^0C$  – etap adsorpcji

Rys. 6.18. Czasowe zmiany stężenia wody w strumieniu wylotowym dla różnych wartości  $T_0$   
dla  $y_{mol0} = 0,17$ ,  $G = 0,25$  – etap adsorpcji

Rys. 7.1. Schemat ideowy instalacji

Rys. 7.2. Roztwory woda-etanol.

Rys.7.3. Zależność ciepła właściwego etanolu w fazie gazowej od temperatury

Rys.7.4. Profile stężeń wody w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji i płukania przy  
różnych liczbach cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych

Rys.7.5. Profile temperatur w złożu po zakończeniu etapów adsorpcji i płukania przy różnych  
liczbach cykli adsorpcyjno-desorpcyjnych

Rys.7.6. Zależność pomiędzy zawartością wody w surowcu, a maksymalną temperaturą złoża  
w trakcie rozruchu

Rys.7.7. Maksymalne temperatury w kolejnych cyklach

Rys.7.8. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=2$ .

Rys.7.9. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=10$ .

Rys.7.10. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=20$ .

Rys.7.11. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=50$

Rys.7.12. Profile temperatur w złożu adsorbentu i złożu inertnym dla  $k=200$

Tabela 3.1. Wydajność etanolu otrzymywanego z surowców stosowanych w Polsce

Tabela 3.2. Wydajność etanolu i energii odzyskiwanej z odpadów rolniczych i leśnych .

Tabela 3.1. Prężność pary nasyconej i gęstość wody

Tabela 7.1. Dane liczbowe wykorzystane przy symulacji procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego

Tabela 7.2. Wielkości stosowane przy obliczeniach stopnia wykorzystania pojemności  
adsorpcyjnej złoża