

JAN RAKOCZY\*, KRZYSZTOF KUPIEC\*\*, AGATA BŁĄK\*, TOMASZ LARWA\*\*

## USUWANIE WODY ZE SPIRYTUSU GORZELNIANEGO W CELU OTRZYMANIA BIOETANOLU PALIWOWEGO

### DEHYDRATION OF DISTILLERY SPIRIT TO OBTAIN FUEL BIOETHANOL

#### Streszczenie

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczące cyklicznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego w skali laboratoryjnej. Badania dotyczyły adsorpcyjnego usuwania wody z jej parowych mieszanin z etanolem. Taki proces jest stosowany przy odwadnianiu etanolu w celu zastosowania go jako dodatku do paliw.

*Słowa kluczowe: odwadnianie etanolu, adsorpcja zmiennociśnieniowa*

#### Abstract

The results of the experimental studies on the adsorption-desorption cycles performed in a laboratory scale stand are presented. The studies refer to adsorption of water from ethanol – water vapour mixtures. This adsorption-desorption process is applied in industrial plants for production of dehydrated ethanol as a fuel additive.

*Keywords: ethanol dehydration, Pressure Swing Adsorption*

\* Dr hab. inż. Jan Rakoczy, prof. PK, Agata Błąk (studentka), Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

\*\* Dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK, Tomasz Larwa (student), Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Ze względu na powszechną dostępność etanol jest jedną z najbardziej znanych substancji organicznych. Otrzymywanie rozcieńczonych roztworów etanolu przez fermentację (bioetanolu) znane było w starożytności. Znacznie później znaleziono sposób na zateżanie wodnych roztworów etanolu przez destylację.

Jak wiadomo, istnieje bariera ograniczająca możliwość dowolnego zateżania roztworów etanolu przez destylację. Wynika to z faktu, że układ etanol–woda tworzy azeotrop o składzie 95,5% masowego etanolu (89,5% mol.). Chcąc otrzymać bardziej stężone roztwory, należy użyć innych niż destylacja technik rozdziału. Bezwodny etanol można również otrzymać przez syntezę chemiczną, wykorzystując jako surowiec etylen. Jednak ze względu na wysokie zapotrzebowanie na etylen wytwarzanie etanolu przez fermentację jest bardziej opłacalne.

W przemyśle alkohol etylowy wykorzystuje się przede wszystkim jako rozpuszczalnik, środek dezynfekcyjny lub komponent wielu leków, kosmetyków i produktów chemii gospodarczej. Około 70% światowej produkcji etanolu jest wykorzystane jako paliwo do silników samochodowych [1]. W naszej strefie klimatycznej komponentem benzyn może być wyłącznie praktycznie pozbawiony wody etanol. W związku z tym nastąpił rozwój procesów odwadniania etanolu.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie wyników badań nad adsorpcyjnym odwadnianiem roztworów etanolu. Stanowią one podstawę do porównania z wynikami obliczeń otrzymanych na podstawie modelu matematycznego cyklu adsorcyjno-desorpcyjnego, przy czym zarówno model, jak i wyniki obliczeń nie zostały przedstawione w tym artykule.

Część doświadczalną poprzedzono informacjami na temat różnych metod stosowanych do otrzymywania bezwodnego etanolu.

## 2. Otrzymywanie etanolu

Na skalę przemysłową alkohol etylowy jest produkowany głównie metodą fermentacyjną, jednak może być on wytwarzany syntetycznie z etylenu.

### 2.1. Metoda syntetyczna

Proces polega na katalitycznym przyłączeniu wody do wiązania podwójnego etylenu w wysokiej temperaturze i przy podwyższonym ciśnieniu [2]. Warunki prowadzenia procesu bezpośredniego uwodnienia etylenu: katalizator – kwas fosforowy (V) osadzony na krzemionce, temperatura – 265–300°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.

### 2.2. Metody fermentacyjne

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

W przypadku fermentacji skrobi proces jest trój etapowy:

Etap I – degradacja 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 kielkowanego 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 – 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 12 h, bo już przy stężeniu 5–7% etanolu szybkość procesu fermentacji wyraźnie maleje.

Etap III – oddestylowanie alkoholu

Z zacieru oddestylowuje się surówkę spirytusową, a wywar ponownie zwraca do fermentacji.

Obecnie około 70% ceny bioetanolu wytwarzanego w procesie fermentacji to koszt surowca.

**Fermentacja surowców zawierających celulozę [3]**

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 z użyciem 1,5% kwasu siarkowego (IV) w temperaturze 240°C uzyskuje się wydajność ok. 50–60%. Zastosowanie stężonego  $H_2SO_4$  umożliwia obniżenie temperatury i osiągnięcie wysokich wydajności, ale wymaga kosztownej regeneracji kwasu.

Hydroliza i fermentacja ligninocelulozy mogą przebiegać następująco:

- oddzielna hydroliza i fermentacja SHF (*separate hydrolysis 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 powszechnie stosowany ze względu na:

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

Jedynym krajem, gdzie etanol otrzymuje się tym sposobem na skalę przemysłową jest Kanada (od 2004 r.).

### 3. Odwadnianie roztworów etanolu

Stosowane są następujące metody odwadniania etanolu [4]:

- metody destylacyjne,
- metody ekstrakcyjne,
- metody membranowe,
- metody adsorpcyjne.

#### 3.1. Metody destylacyjne

W wyniku zwykłej destylacji/rektyfikacji nie ma możliwości uzyskania odwodnionego etanolu. Należy użyć środków wspomagających destylację. 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 odwadniający – 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 od 50 do 80% energii zużywanej przy jego produkcji.

#### 3.2. Metody ekstrakcyjne

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 której ulega zateżeniu do 80% mas. Strumień ten jest kierowany do kolumny ekstrakcyjnej mającej 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.

### 3.3. Metody membranowe

Procesy membranowe, ze względu 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 przez 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.

### 3.4. Metody adsorpcyjne [5]

W zasadzie proces adsorpcyjnego rozdzielania układu etanol–woda może być przeprowadzany zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej. Jednak powszechnie stosuje się adsorpcję w fazie gazowej, przy czym regenerację przeprowadza się przez obniżanie ciśnienia (PSA). Najczęściej stosowanym rodzajem adsorbentu przy odwadnianiu etanolu są sита cząsteczkowe typu 3A. Innym rodzajem substancji pochłaniającej wodę z mieszanin etanol–woda są bioadsorbenty.

#### Adsorpcja w fazie ciekłej

Próby zastosowania metody adsorpcyjnej do otrzymywania bezwodnego etanolu przedstawiono w 1937 r. W charakterze adsorbentu stosowany był tlenek glinu (sita cząsteczkowe nie były wówczas znane).

#### Odwadnianie na bioadsorbentach

Do odwadniania etanolu można stosować adsorbenty pochodzenia roślinnego. 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 ok. 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. Jest więc to proces ekologiczny i odnawialny. Ponadto koszt bioadsorbentów w porównaniu z kosztami syntetycznych zeolitów jest mniejszy.

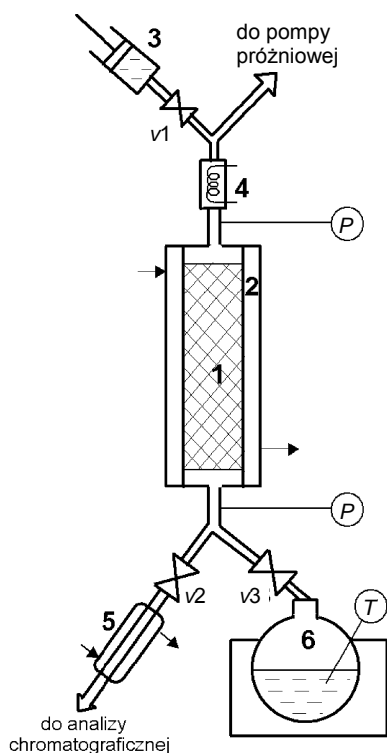
#### Adsorpcja zmiennociśnieniowa (PSA) [6]

Proces odwadniania etanolu na sitach cząsteczkowych wymaga regeneracji. Klasycznym sposobem było stosowanie gorącego gazu. Jednak wtedy ziarna sit molekularnych dość szybko tracą swoje właściwości z powodu dużych zmian temperatury. Przykładowo, okres pracy sit molekularnych w układach ciekłych wynosi tylko 6 miesięcy. Powoduje to, że koszty operacyjne procesu są zbyt wysokie.

Odkrycie przez Skarstroma cyklu adsorpcji zmiennociśnieniowej spowodowało zainteresowanie wykorzystaniem go do odwadniania etanolu. Zastosowanie procesu PSA do odwadniania etanolu jako paliwa datuje się na lata 80. Dzięki technologii PSA 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.

#### 4. Instalacja badawcza

Badania doświadczalne prowadzono na stanowisku przedstawionym na rys. 1. Główną częścią instalacji była szklana, pionowa kolumna adsorpcyjna (1) z płaszczem grzejnym (2).



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej: 1 – złoże adsorbentu, 2 – płaszcz grzejny, 3 – pompka dozująca, 4 – odparownik, 5 – skraplacz, 6 – zbiornik z etanolem płuczącym, v1, v2, v3 – zawory odcinające, P – pomiar ciśnienia, T – pomiar temperatury

Fig. 1. Scheme of experimental installation: 1 – adsorbent bed, 2 – heat-jacket, 3 – pump, 4 – vaporizer, 5 – condenser, 6 – vessel with purge ethanol, v1, v2, v3 – valves, P – pressure gauge, T – temperature gauge

Kolumna była wypełniona kulistymi ziarnami zeolitu 3A (*Sylobead 3A Molecular Sieve*) o przeciętnej średnicy 2,26 mm. Średnica kolumny wynosiła 13,7 mm, zaś wysokość warstwy wypełnienia 314 mm. Przez płaszcz grzejny kolumny przepływała para wodna pod zwykłym ciśnieniem. Do przestrzeni bezpośrednio pod oraz nad warstwą wypełnienia podłączono manometry U-rurkowe wypełnione rtęcią. W kolumnie zachodziły następujące procesy:

#### 1. Adsorpcja

W etapie adsorpcji kolumnę zasilano parową mieszaniną etanol–woda otrzymaną przez odparowanie ciekłego wodnego roztworu zawierającego ok. 88% mas. etanolu, dozowanego pompką (3). Kolumnę zasilano surowcem od góry. W tym etapie zawory  $v_1$  i  $v_2$  były otwarte, zaś zawór  $v_3$  – zamknięty. W celu odparowania cieczy nad złożem był zainstalowany element grzejny (4). W trakcie przepływu oparów przez warstwę zeolitu para wodna ulegała adsorpcji. Odwodniony etanol odbierano od dołu kolumny, skraplano w chłodnicy (5), a powstałe skropliny poddawano analizie chromatograficznej.

#### 2. Płukanie

Regenerację złoża realizowano w etapie płukania. Płukanie prowadzono pod próżnią, przy czym przez złożę przepływał od dołu do góry inertny czynnik płuczący (pary praktycznie czystego etanolu). Proces realizowano w ten sposób, że do górnego wylotu kolumny podłączano pompę próżniową, zaś dolny wylot kolumny łączono z kolbą kulistą (6) zawierającą ciekły etanol. Kolba była umieszczona w termostатовanym naczyniu, co zapewniało kontrolowany przepływ czynnika płuczącego. Temperaturę wrzącego etanolu mierzono termometrem. W tym etapie zawory  $v_1$  i  $v_2$  były zamknięte, zaś zawór  $v_3$  był otwarty. W trakcie procesu etanol odparowywał, a jego pary omywały ziarna zeolitu, usuwając z nich wodę.

Cykl adsorpcja–płukanie prowadzono 2–3 razy. Po zakończonym cyklu pomiarowym demontowano kolumnę i usuwano z niej wypełnienie, przesypując do szczelnego naczynia. Po ochłodzeniu adsorbentu oznaczano jego masę.

### 5. Wyniki pomiarów

Wykonano kilka serii pomiarowych, w których stosowano różne liczby cykli, różne natężenia przepływu surowca oraz różne natężenia przepływu czynnika płuczącego. Parametry badań dobierano tak, aby już w pierwszym cyklu uzyskiwać przebiecie złoża, a następnie podczas płukania nie doprowadzać do pełnej regeneracji złoża. Stosowano jednoetapową regenerację przez płukanie gazem inertnym pod obniżonym ciśnieniem. Przestrzegano zasady, aby czas adsorpcji i płukania były identyczne oraz aby masa czynnika płuczącego była znacznie mniejsza od masy surowca. We wszystkich pomiarach stosowano roztwory etanolu o następujących zawartościach wody: surowiec 24,22% mol., (11,12% mas.), czynnik płuczący 1,02% mol.

#### Równowagowa zawartość wody w ziarnach

Równowagę adsorpcyjną analizowanego układu można opisać następującą zależnością (równanie Dubinina–Raduszkiewicza) [7, 8]

$$q_m = 0,198 \cdot \exp \left[ -2,33 \cdot 10^{-7} \left( T \cdot \ln \frac{P_{\text{sat}}}{P_{y_{\text{mol}}}} \right)^2 \right]$$

gdzie:

$q_m$  – równowagowa zawartość wody w ziarnach adsorbentu [kg/kg],

$T$  – temperatura [K],

$P_{\text{sat}}$  – ciśnienie nasyconej pary wodnej w temperaturze  $T$  [Pa],

$P$  – ciśnienie ogólne [Pa],

$y_{\text{mol}}$  – udział molowy pary wodnej w mieszaninie gazowej.

Podstawiając  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{sat}} = 1,013 \cdot 10^5$  Pa, otrzymuje się graniczne zawartości wody w ziarnach:

– dla etapu adsorpcji: dla  $y_{\text{mol}} = 0,2422$  oraz  $P = 1,013 \cdot 10^5$  Pa otrzymano  $q_{m0} = 0,185$  kg/kg,

– dla etapu płukania: dla  $y_{\text{mol}} = 0,0102$  oraz  $P = 532$  Pa otrzymano  $q_{m1} = 0,009$  kg/kg.

#### Prędkość gazu

W etapie adsorpcji prędkość fazy gazowej jest wielkością zmienną pomiędzy wlotem i wylotem z kolumny, ale praktycznie niezmienną w czasie. Prędkość gazu na wlocie wynosi

$$u_0 = \frac{m_{\text{ads}}}{t_{\text{ads}} S \rho_{g0}}$$

gdzie:

$m_{\text{ads}}$ ,  $t_{\text{ads}}$  – odpowiednio: masa surowca oraz czas jego dozowania,

$S$  – powierzchnia przekroju poprzecznego złoża,

$\rho_{g0}$  – gęstość mieszaniny gazowej na wlocie do kolumny.

Po podstawieniu danych pomiarowych:  $m_{\text{ads}} = 0,0490$  kg,  $t_{\text{ads}} = 1500$  s,  $S = 1,453 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup> oraz po obliczeniu  $\rho_{g0} = 1,264$  kg/m<sup>3</sup> otrzymano  $u_0 = 0,178$  m/s.

#### Porowatość złoża

Porowatość złoża obliczano z zależności

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_b^0}{SL\rho_p}$$

gdzie:

$m_b^0$  – masa wyprażonych ziaren zeolitu,

$L$  – wysokość złoża,

$\rho_p$  – gęstość pozorną ziaren adsorbentu.

Po podstawieniu  $m_b^0 = 0,033133$  kg,  $L = 0,314$  m,  $\rho_p = 1190$  kg/m<sup>3</sup> otrzymano  $\varepsilon = 0,390$ .

#### Stechiometryczny czas przebiecia

Tę wielkość obliczano wg zależności

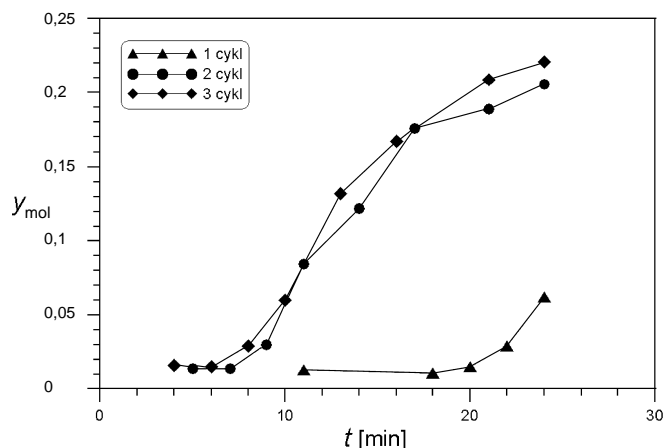
$$t_{\text{st}} = \frac{q_{m0} m_b^0 t_{\text{ads}}}{m_{\text{ads}} y_0}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymano  $t_{\text{st}} = 1687$  s.



### Krzywe przebicia

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki jednej z wykonanych serii pomiarowych. Wyniki dotyczą stężenia fazy gazowej (udział molowy wody) na wylocie z kolumny podczas etapów adsorpcji w poszczególnych cyklach (krzywe przebicia).



Rys. 2. Krzywe przebicia dla adsorpcji w poszczególnych cyklach

Fig. 2. Breakthrough curves for adsorption in several cycles

Otrzymano krzywe przebicia o charakterystycznym sigmoidalnym kształcie. Zgodnie z oczekiwaniami krzywe przebicia otrzymane w kolejnych cyklach są przesunięte względem siebie. Wynika to stąd, że adsorpcję w pierwszym cyklu prowadzono na adsorbencie całkowicie pozbawionym wody, natomiast w dalszych cyklach – na adsorbencie używanym, ale niecałkowicie zregenerowanym. Różnica pomiędzy krzywą przebicia w pierwszym i drugim cyklu jest znaczna. Różnica pomiędzy drugim i trzecim cyklem jest już niewielka, co świadczy o tym, że proces adsorpcyjno-desorpcyjny dąży do osiągnięcia cyklicznego stanu ustalonego.

### Modelowanie matematyczne procesu

W poprzednich pracach autorów [7, 8] przedstawiono model matematyczny cyklicznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego zmiennociśnieniowego. Modele tam przedstawione nie mogą być jednak bezpośrednio wykorzystane do analizy wyników przedstawionych w niniejszym artykule. Powodem jest to, że w badaniach przedstawionych w niniejszym artykule stosowano tylko dwa etapy cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego: adsorpcję i płukanie. Wyeliminowano zatem etap wydmuchu (obniżania ciśnienia) stosowany w poprzednich opracowaniach, przez co zmianie ulegają warunki początkowe dla płukania.

### 6. Uwagi końcowe

- Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest efektywną metodą usuwania wody z roztworów etanolu. Stosując ją, można łatwo obniżyć zawartość wody do poziomu dopuszczalnego (0,4% obj. w fazie ciekłej) dla etanolu jako dodatku do paliw. Alternatywą dla adsorp-

cyjnego usuwania wody są metody membranowe. Natomiast metody destylacyjne zostały już praktycznie wyeliminowane z praktycznych zastosowań.

- Na efektywność cyklu adsorpcyjno-desorpcyjnego zmiennociśnieniowego wpływa wiele parametrów procesu, takich jak: długość trwania poszczególnych etapów cyklu, stosowane ciśnienia (górne i dolne), temperatura i skład surowca, ilość czynnika płuczącego, prędkość przepływu i in. Do analizy procesu i doboru optymalnych parametrów w różnych warunkach procesowych konieczna jest symulacja cyfrowa procesu oparta na modelu matematycznym.
- Model matematyczny procesu powinien opierać się na wnikliwej analizie teoretycznej. Jednak niektóre parametry modelu (np. dotyczące kinetyki adsorpcji) muszą być wyznaczone na podstawie badań eksperymentalnych. Model powinien być zawsze zweryfikowany eksperymentalnie dla różnych warunków prowadzenia procesu.
- W niniejszym artykule przedstawiono część otrzymanych wyników badań na stanowisku laboratoryjnym. Dokonano też wstępnej analizy otrzymanych wyników. Złoże zostało przebite już podczas adsorpcji w pierwszym cyklu. Czas, po którym złoże zostało przebite w pierwszym cyklu był zgodny z obliczonym czasem stechiometrycznym. W drugim i trzecim cyklu złoże zostało przebite znacznie wcześniej niż w pierwszym. Krzywe przebiecia dla drugiego i trzeciego cyklu niewiele się różnią pomiędzy sobą, co sugeruje, że ich przebiegi nie odbiegają znacznie od odpowiadających cyklicznemu stanowi ustalonemu.

#### Literatura

- [1] Cibis E., Krzywonos M., Miśkiewicz T., *Etanol w świecie – kierunki użytkowania, surowce i produkty uboczne*, Przemysł Chemiczny 85, 2006, 8-9, 1263-1267.
- [2] *Podstawy technologii syntezy petrochemicznej*, WNT, Warszawa 1966, 631-635.
- [3] Waligórska M., Łaniecki M., *Biomasa źródłem wodoru*, Przemysł Chemiczny 84, 5, 2005, 333-341.
- [4] Zieliński Ł., *Odwadnianie etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej – analiza teoretyczno-doświadczalna procesu*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, Kraków 2005.
- [5] Kupiec K., Zieliński Ł., Jurczak D., *Adsorpcyjne metody i urządzenia do odwadniania bioetanolu*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 5, 2002, 14-18.
- [6] Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH, 1994.
- [7] Kupiec K., Rakoczy J., Zieliński Ł., *Doświadczalna weryfikacja modelu matematycznego adsorpcji zmiennociśnieniowej*, Przemysł Chemiczny 87/2, 2008, 179-182.
- [8] Kupiec K., Rakoczy J., Zieliński Ł., Georgiou A., *Adsorption-desorption cycles for vapour ethanol-water mixtures separation*, Adsorption Science and Technology 26, 2008, 3, 209-224.