

KRZYSZTOF KUPIEC, AGNIESZKA KUBALA*

ODWADNIANIE ETANOLU METODĄ ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ – RÓWNANIA BILANSOWE I ZALEŻNOŚCI TERMODYNAMICZNE

ETHANOL DEHYDRATION BY PRESSURE SWING ADSORPTION PROCESS – BALANCE EQUATIONS AND THERMODYNAMIC RELATIONS

Streszczenie

W niniejszym artykule opisano proces odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Przedstawiono zasady modelowania tego procesu. Model matematyczny składa się z równania bilansu ogólnego, bilansu wody, bilansu ciepła, bilansu pędu, równania równowagi, równania kinetyki adsorpcji oraz warunków początkowych i brzegowych. Na rycinie 4 przedstawiono wartości izosterycznego ciepła adsorpcji wody na zeolitach 3A.

Słowa kluczowe: odwadnianie etanolu, adsorpcja zmiennociśnieniowa, ciepło adsorpcji

Abstract

The Pressure Swing Adsorption process used for ethanol dehydration is described. Principles of the modeling of this process are presented. The model consist of: the overall mass balance (Eq. (1)), the water mass balance (Eq. (2)), the heat balance (Eq. (3)), the momentum balance (Eq. (4)), the equation of adsorption equilibrium (Eq. (12)), the mass transfer rate equation (Eq. (6)), and the initial and boundary conditions (Eqs. (7)–(11)). On Fig. 4 the values of isosteric heat of adsorption of water on 3A zeolites are showed.

Keywords: ethanol dehydration, pressure swing adsorption, heat of adsorption

* Dr hab. inż. Krzysztof Kupiec, prof. PK, mgr inż. Agnieszka Kubala, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

Oznaczenia

c_p	– ciepło właściwe adsorbentu [J/(kg·K)]
C_{mol}	– ciepło molowe mieszaniny gazowej [J/(mol·K)]
d_c	– średnica złoża [m]
G	– stosunek natężeń przepływów inerty w strumieniu zawracanym i zasilającym
k_H	– współczynnik przenikania ciepła [W/(m ² K)]
L	– wysokość złoża [m]
M_w, M_{et}	– masy molowe: wody i etanolu [kg/mol]
O	– obwód złoża [m]
P	– ciśnienie ogólne [Pa]
p	– ciśnienie cząstkowe pary wodnej [Pa]
p_{sat}	– ciśnienie nasyconej pary wodnej [Pa]
ΔP_t	– strata ciśnienia fazy gazowej przy przepływie przez złoże [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_{st}	– izosteryczne ciepło adsorpcji [J/mol]
R	– stała gazowa (= 8,314 J/(mol·K))
S	– pole przekroju poprzecznego złoża [m ²]
t	– czas [s]
t_D	– stała czasowa dyfuzji [s]
T	– temperatura [K]
T_f	– temperatura otoczenia [K]
u	– prędkość pozorna gazu [m/s]
\dot{V}	– objętościowe natężenie przepływu [m ³ /s]
y_{mol}	– udział molowy pary wodnej w mieszaninie gazowej
z	– współrzędna położenia w złożu [m]
ε	– porowatość złoża
μ	– współczynnik lepkości fazy gazowej [kg/(m·s)]
ρ_p	– gęstość pozorna ziaren [kg/m ³]
ρ_{mol}	– gęstość molowa fazy gazowej [mol/m ³]

Indeksy dolne

0	– dotyczy wlotu w etapie adsorpcji
1	– dotyczy wlotu w etapie płukania
H, L	– wysoka i niska wartość ciśnienia

Indeksy górne

ads	– adsorpcja
purge	– płukanie

1. Wstęp

Etanol, otrzymywany ze skrobi, celulozy lub cukrów przez hydrolizę i fermentację, jest jednym z najczęściej branych pod uwagę alternatywnych ciekłych paliw odnawialnych. Może być używany jako składnik paliwa, dodawany do benzyny w niewielkich ilościach (np. 10%) zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio (w postaci eteru etylowo tert-butyłowego).

Produkcja etanolu paliwowego (bioetanolu) z materiałów odnawialnych lub odpadów drzewnych powoduje zmniejszenie światowego uzależnienia od ropy naftowej. Ponieważ etanol jest stosunkowo mało toksyczny (jest 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 znaczące 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.

Głównym problemem przy stosowaniu etanolu otrzymanego fermentacyjnie jest wysoki koszt związany z wydzieleniem etanolu ze znacznej ilości wody. Produkcja etanolu paliwowego wymaga bowiem prawie całkowitego usunięcia z niego wody. Koszt tego wydzielenia i oczyszczenia stanowi zasadniczą pozycję przy produkcji etanolu paliwowego. Roztwory etanol-woda konwencjonalnie są rozdzielane przez destylację. Jednak destylacja pozwala tylko na uzyskanie roztworu o zawartości 95% masowych etanolu ze względu na występowanie mieszaniny azeotropowej z minimum temperatury wrzenia. Dalsze odwadnianie prowadzi się najczęściej metodami adsorpcyjnymi z zastosowaniem zeolitów typu 3A.

Dawniej adsorpcję prowadzono w fazie ciekłej, a adsorbent regenerowano termicznie. Był to proces mało sprawny energetycznie. Rozwój procesów adsorpcyjnych doprowadził do wprowadzenia techniki adsorpcji z regeneracją przez obniżenie ciśnienia (adsorpcja zmiennociśnieniowa – PSA). Taki proces, prowadzony w fazie gazowej, cechuje się dużą sprawnością energetyczną.

Ostatnio obserwuje się znaczny wzrost produkcji etanolu. Według danych z 2006 r. najwięcej etanolu produkuje się w Stanach Zjednoczonych (18,4 mln m³), w Brazylii (17,0 mln m³) oraz w Chinach (3,8 mln m³). W Polsce etanol wytwarzany jest w ilości 0,25 mln m³ rocznie [1].

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.

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. Bazując na danych kinetycznych i równowagowych i dysponując parametrami operacyjnymi procesu, symulacja daje możliwość przewidywania stężeń wylotowych oraz dynamiki procesu PSA bez przeprowadzania badań eksperymentalnych.

W niniejszej pracy, stanowiącej rozwinięcie wcześniejszych publikacji autorów [2, 3], przedstawiono model matematyczny procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej. Przez rozwiązanie równań tego modelu można przeprowadzić symulację cyfrową procesu. Symulacja procesu oparta na ścisłym opisie ilościowym (modelu matematycznym) umożliwia powiększenie skali oraz optymalizację.

2. Adsorpcja zmiennociśnieniowa

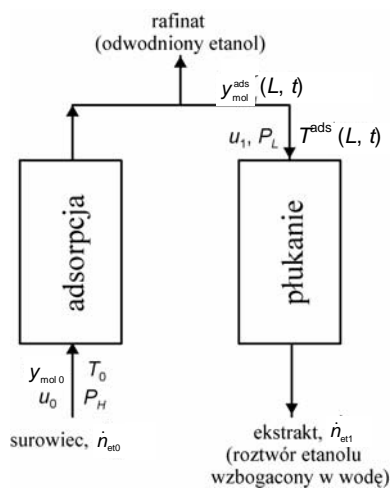
Adsorpcja zmiennociśnieniowa jest szeroko stosowanym procesem przy rozdzielaniu gazów. Wymaga niewielkich nakładów energetycznych, a czas cykli jest krótki. Proces

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 [4, 5]. Na rycinie 1 pokazano schemat typowego procesu PSA. Surowiec jest doprowadzany pod ciśnieniem i lepiej adsorbujący się składnik ulega adsorpcji. Od góry odbierany jest składnik gorzej adsorbujący się jako rafinat, podczas gdy ekstrakt odbierany od dołu zawiera składnik lepiej adsorbujący się. Układ składa się z dwóch złóż adsorbentu umieszczonych w kolumnach pracujących przemiennie w cyklach składających się z etapów adsorpcji i płukania.

Molowe natężenie przepływu składnika inertelego w strumieniu zasilającym wynosi \dot{n}_{et0} . Część tego strumienia w ilości \dot{n}_{et1} jest zawracana do płukania. Stosunek tych strumieni oznaczono przez G (*purge to feet ratio*)

$$G = \frac{\dot{n}_{et1}}{\dot{n}_{et0}} < 1$$



Ryc. 1. Zasada dwukolumnowego procesu PSA

Fig. 1. Principle of a two-column PSA process

Stosunek prędkości wlotowych przy płukaniu i adsorpcji oznaczono przez γ

$$\gamma = \frac{u_1}{u_0} = \frac{\dot{n}_{et1}(1 - y_{mol0})}{\dot{n}_{et0}} \frac{P_H}{P_L} = G(1 - y_{mol0}) \frac{P_H}{P_L}$$

Zależność otrzymano przy założeniu, że temperatury strumienia zasilającego i płuczącego są równe, a gazem płuczącym jest czysty inert.

3. Model matematyczny procesu

3.1. Założenia

Przedstawiony model matematyczny procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej opiera się na następujących założeniach:

1. Adsorpcji ulega pojedynczy składnik mieszaniny gazowej (woda).
2. Przepływ fazy gazowej jest tłokowy.
3. Przenoszenie masy wewnątrz ziarna zachodzi według modelu homogenicznego dyfuzyjnego ruchu masy, a kinetykę przenoszenia masy w ziarnie można opisać równaniem LDF dla ziaren kulistych.
4. Opory przenoszenia masy w fazie gazowej są pomijalnie małe.
5. Własności fizyczne fazy gazowej i stałej oraz parametry kinetyczne procesu są niezależne od temperatury.
6. Temperatura fazy gazowej i temperatura ziaren są w danym przekroju złoża identyczne.
7. Cykl składa się z etapów adsorpcji i płukania (desorpcji) przebiegających pod stałymi ciśnieniami.

Adsorpcyjne rozdzielanie układu etanol-woda ma swoją specyfikę. Wynika to m.in. z następujących powodów:

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

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 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.

Należy więc rozważyć następujące równania bilansowe:

1. Ogólny bilans masowy wynikający ze zmiany prędkości przepływu fazy gazowej.
2. Bilans masowy składnika ulegającego adsorpcji (woda).
3. Bilans cieplny wynikający z efektów cieplnych procesów adsorpcji/desorpcji.
4. Bilans pędu wynikający ze straty ciśnienia w układzie.

We wszystkich równaniach bilansowych rozważa się element złoża o polu przekroju poprzecznego S i wysokości Δz . 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 $S \cdot \Delta z \cdot (1 - \varepsilon)$.

3.2. Ogólny bilans masowy

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

$$[\text{dopływ mieszaniny}] - [\text{odpływ mieszaniny}] = [\text{akumulacja mieszaniny}]$$

Stąd wynika, że

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

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 wyrażeniu akumulacyjnym dotyczy wyłącznie wody, ponieważ etanol nie ulega adsorpcji.

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

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

uwzględniając, że $\partial P/\partial t = 0$ otrzymano po przekształceniach równanie bilansu ogólnego

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

3.3. Bilans składnika (wody)

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

$$[\text{dopływ składnika}] - [\text{odpływ składnika}] = [\text{akumulacja składnika}] - [\text{wytwarzanie składnika}]$$

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 wyrażeniu akumulacyjnym jest taki sam jak w bilansie ogólnym. Pozycja „wytwarzanie” jest zerowa, ponieważ w układzie nie zachodzą reakcje chemiczne.

$$\left(\dot{V}\rho_{\text{mol}}y_{\text{mol}}\right)_z - \left(\dot{V}\rho_{\text{mol}}y_{\text{mol}}\right)_{z+\Delta z} = \frac{d}{dt} \left[\rho_{\text{mol}}y_{\text{mol}} \varepsilon S \cdot \Delta z + \frac{\bar{q}_m}{M_w} \rho_p (1-\varepsilon) S \cdot \Delta z \right] - 0$$

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

$$\frac{1}{T_0} \frac{\partial(uPy_{\text{mol}})}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{T_0} \frac{\partial(Py_{\text{mol}})}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)R}{M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0$$

Ostatecznie wykonano przekształcenia, stosując zależność na pochodną iloczynu oraz równanie bilansu ogólnego

$$\frac{uP}{T_0} \frac{\partial y_{\text{mol}}}{\partial z} + \frac{\varepsilon P}{T_0} \frac{\partial y_{\text{mol}}}{\partial t} + \frac{\rho_p(1-\varepsilon)R}{M_w} (1-y_{\text{mol}}) \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

3.4. Bilans ciepła

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

$$[\text{dopływ ciepła}] - [\text{odpływ ciepła}] = [\text{akumulacja ciepła}] - [\text{wytwarzanie ciepła}]$$

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 ciepłych 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.

$$\begin{aligned} & [\dot{V} \rho_{\text{mol}} C_{\text{mol}} (T - T_0)]_z - \{ [\dot{V} \rho_{\text{mol}} C_{\text{mol}} (T - T_0)]_{z+\Delta z} + k_H (T - T_f) O \cdot \Delta z \} = \\ & = \frac{d}{dt} \{ [C_{\text{mol}} \rho_{\text{mol}} \varepsilon + c_p \rho_p (1 - \varepsilon)] S \cdot \Delta z \cdot T \} - \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) Q_{\text{st}} R}{M_w} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} S \cdot \Delta z \end{aligned}$$

Następnie wprowadza się zależność: $O = \pi \cdot d_c$ i przechodzi do granicy $\Delta z \rightarrow 0$

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

Po przekształceniach

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T_0} \frac{\partial (uPT)}{\partial z} + \left[\frac{\varepsilon P}{T_0} + \frac{c_p \rho_p (1 - \varepsilon) R}{C_{\text{mol}}} \right] \frac{\partial T}{\partial t} - \\ & - \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) Q_{\text{st}} R}{C_{\text{mol}} M_w} \cdot \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{4k_H R}{d_c C_{\text{mol}}} (T - T_f) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

3.5. Bilans pędu

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

$$[\text{dopływ pędu}] - [\text{odpływ pędu}] = [\text{akumulacja pędu}]$$

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

$$(PS\varepsilon)_z - [(PS\varepsilon)_{z+\Delta z} - \Delta P_t S\varepsilon] = \frac{d}{dt}(u\rho\varepsilon S \cdot \Delta z)$$

Równanie bilansu pędu przekształcono, stosując zależność na gęstość gazu doskonałego ($\rho = PM_{et}/(RT_0)$) oraz przechodząc do granicy $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial P_t}{\partial z} + \frac{PM_{et}}{RT_0} \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

przy czym uwzględniono, że ciśnienie nie zależy od czasu. Z równania Erguna wynika, że

$$\frac{\partial P_t}{\partial z} = -\frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{d_p^2\varepsilon^3}u - \frac{1,75(1-\varepsilon)M_{et}}{d_p\varepsilon^3RT_0}Pu^2$$

3.6. Równowaga i kinetyka procesu

Oprócz równań bilansowych model procesu stanowią: zależność równowagowa, równanie kinetyczne oraz warunki początkowe i brzegowe. Równanie równowagi adsorpcyjnej ma następującą postać ogólną

$$q_m^* = f(p, T) \quad (5)$$

Szczegółowa postać równania jest przedstawiona w następnym rozdziale. Równanie kinetyki adsorpcji (LDF)

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = \frac{15}{t_D} (q_m^* - \bar{q}_m) \quad (6)$$

3.7. Warunki początkowe i brzegowe

Do pełnego opisu matematycznego procesu wymagana jest znajomość stanu w kolumnie przed rozpoczęciem procesu oraz na początku każdego etapu. Założono, że na początku złożo nie zawiera wody, a więc

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = 0, \quad y_{\text{mol}} = 0, \quad T = T_0 \quad (7)$$

Warunek początkowy dla etapu adsorpcji jest określony poprzez koniec etapu płukania

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = q_m^{\text{purge}}(z, t_{\text{purge}}), \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}}^{\text{purge}}(z, t_{\text{purge}}), \quad T = T^{\text{purge}}(z, t_{\text{purge}}) \quad (8)$$

Warunek początkowy dla etapu płukania jest określony poprzez koniec etapu adsorpcji

$$0 \leq z \leq L, \quad t = 0; \quad \bar{q}_m = q_m^{\text{ads}}(z, t_{\text{ads}}), \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}}^{\text{ads}}(z, t_{\text{ads}}), \quad T = T^{\text{ads}}(z, t_{\text{ads}}) \quad (9)$$

Warunki brzegowe dla etapu adsorpcji są określone poprzez wartości dotyczące zasilania układu adsorpcyjno-desorpcyjnego (ryc. 1)

$$z = 0, \quad t \geq 0; \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}0}, \quad T = T_0, \quad u = u_0, \quad P = P_H \quad (10)$$

Warunki brzegowe dotyczące składu i temperatury dla etapu płukania są określone poprzez wartości na wylocie z kolumny, w której zachodzi adsorpcja; warunek dla prędkości jest określony parametrem γ , zaś ciśnienie – jego wartością „niską” P_L (ryc. 1)

$$z = L, \quad t \geq 0; \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}}^{\text{ads}}(L, t), \quad T = T^{\text{ads}}(L, t), \quad u = u_1, \quad P = P_L \quad (11)$$

4. Zależności termodynamiczne

W pracy [2] przedstawiono analizę równowagi adsorpcyjnej wody na zeolitach 3A. Wykazano, że równowagę można opisać potencjałową teorią adsorpcji. Po uwzględnieniu definicji molowego potencjału adsorpcyjnego oraz przyjęciu przeciętnej wartości gęstości wody (ciekłej) równanie równowagi ma postać

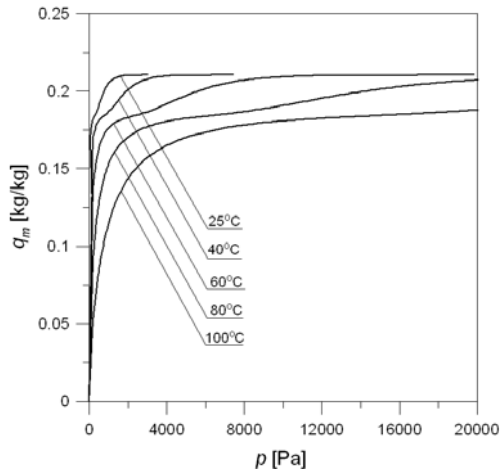
$$q_m = \sum_{i=1}^3 q_{m_i} \exp \left[-C_i \left(T \cdot \ln \frac{p_{\text{sat}}}{p} \right)^4 \right] \quad (12)$$

gdzie:

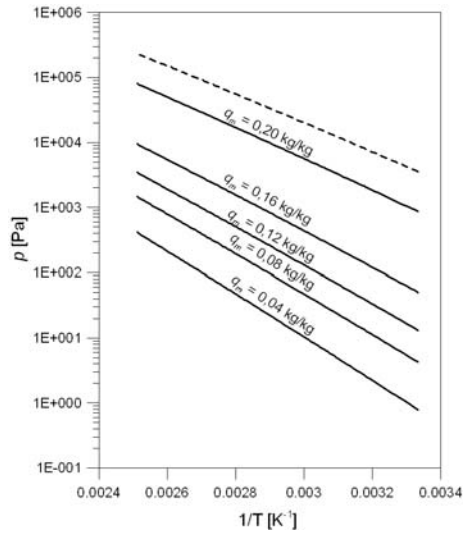
$$q_{m1} = 0,0423 \text{ kg/kg}, \quad q_{m2} = 0,1445 \text{ kg/kg}, \quad q_{m3} = 0,0236 \text{ kg/kg}, \\ C_1 = 6,059 \cdot 10^{-15} \text{ K}^{-4}, \quad C_2 = 74,76 \cdot 10^{-15} \text{ K}^{-4}, \quad C_3 = 16,91 \cdot 10^{-12} \text{ K}^{-4}.$$

Na rycinie 2 przedstawiono graficzną interpretację zależności (12) 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.

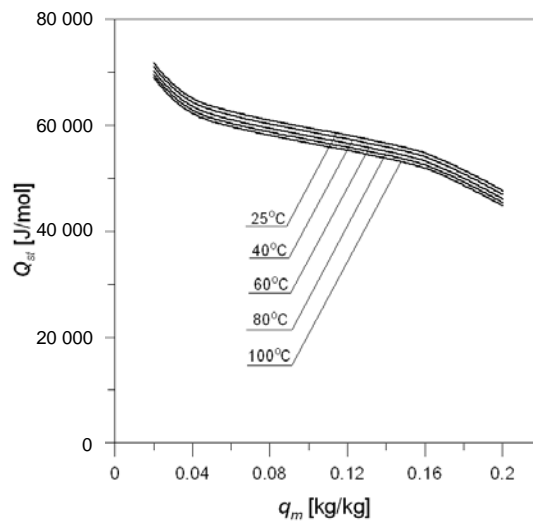
Na podstawie równania równowagi adsorpcyjnej można wyznaczyć izosteryczne ciepło adsorpcji. Izostery adsorpcji są to linie równowagi w układzie współrzędnych ciśnienie cząstkowe składnika – temperatura, dla ustalonej zawartości wody w ziarnach q_m . Izostery adsorpcji dla różnych wartości q_m przedstawiono na ryc. 3. 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.



Ryc. 2. Równowaga adsorpcji wody na zeolitach 3A
Fig. 2. Equilibrium of water adsorption on 3A zeolites



Ryc. 3. Izostery adsorpcji wody na zeolitach 3A
Fig. 3. Isosters of water adsorption on 3A zeolites



Ryc. 4. Izosteryczne ciepło adsorpcji wody na zeolitach 3A
Fig. 4. Isosteric heat of water adsorption on 3A zeolites

Z równania Clausiusa-Clapeyrona wynika, że [6]

$$Q_{st} = -R \cdot \frac{d(\ln p)}{d(1/T)} \quad (13)$$

Tę zależność wykorzystano do wyznaczenia izosterycznego ciepła adsorpcji (ryc. 4). Jak widać, ciepło adsorpcji zależy w znacznym stopniu od zawartości wody w ziarnach oraz w znacznie mniejszym stopniu od temperatury.

5. Uwagi końcowe

- Etanol jest paliwem ekologicznym. Produkty jego spalania zawierają mniej substancji szkodliwych niż produkty spalania paliw kopalnych. Ponadto spalanie etanolu nie powoduje emisji netto dwutlenku węgla do atmosfery.
- Produkcja etanolu jako paliwa ciągle wzrasta. Przy znacznym zapotrzebowaniu na bezwodny etanol szczególnie istotne staje się poszukiwanie możliwie najtańszych sposobów jego produkcji. Szczególną uwagę należy przy tym skupić na etapie odwadniania etanolu.
- Najczęściej odwadnianie prowadzi się z zastosowaniem cyklicznego procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego zmiennociśnieniowego (PSA). Istnieje duża różnorodność w doborze konfiguracji cyklu oraz parametrów ruchowych procesu odwadniania tą metodą. Celowe są więc badania oraz analiza odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej. Dotyczy to zarówno badań eksperymentalnych, jak i analizy numerycznej procesu, opartej na modelu matematycznym.
- Do symulacji cyfrowej procesu odwadniania etanolu metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej należy rozwiązać numerycznie równania modelu matematycznego procesu przedstawione w rozdz. 3.
- Do opisu równowagi adsorpcyjnej oraz do wyznaczenia ciepła adsorpcji można wykorzystać zależności termodynamiczne przedstawione w rozdz. 4.

Literatura

- [1] Renewable Fuel Association: Annual World Ethanol Production by Country, <http://www.ethanol.rfa.org/>.
- [2] Kupiec K., Kubala A., *Adsorpcyjne odwadnianie etanolu stosowanego jako dodatek do paliw*, Czasopismo Techniczne z. 7-Ch/2005, 67-77.
- [3] Kupiec K., Kubala A., *Dehydration of ethanol used as a fuel additive*, Environment Protection Engineering, 2006, Vol. 32, No. 1, 151-159.
- [4] Ruthven D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley&Sons, 1984.
- [5] Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH, 1994.
- [6] Do D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998.