

ODZYSKIWANIE LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z GAZÓW ODLOTOWYCH W UKŁADZIE TSA Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM ADSORBENTU ZEOLITOWEGO

Bogdan AMBROŹEK, Alicja SOŁTYS, Jarosław SZYMANEK
Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Zachodniopomorski
Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin,
e-mail: ambog@ps.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego. Cykl adsorpcyjny w tym układzie składał się z trzech etapów: adsorpcji związku organicznego ze strumienia powietrza, desorpcji związku organicznego za pomocą ogrzanego strumienia azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem chłodnego strumienia azotu. Desorpcja i chłodzenie prowadzone były w obiegu zamkniętym. Związek organiczny był wykraplany z gazu przemywającego złoża podczas desorpcji. Analizę przeprowadzono wykorzystując model równowagowy. Wyznaczono cykliczny stan ustalony (CSS) stosując metodę iteracji cyklicznych. Jako związek organiczny wybrano toluen, a jako adsorbent zeolit DAY-20F (Degussa-Hüls). Wyniki uzyskane w układzie z adsorbentem zeolitowym porównano z wynikami otrzymanymi dla układu z węglem aktywnym BPL-4 (Calgon Carbon Corp.).

WYKAZ OZNACZEŃ

- a_u – użyteczna pojemność adsorpcyjna złoża, mol/kg
- a_{uo} – użyteczna pojemność adsorpcyjna złoża w pierwszym cyklu, mol/kg
- C_{ac} – ciepło molowe ciekłego adsorbentu, J/(mol K)
- C_{ag} – ciepło molowe par adsorbentu, J/(mol K)
- C_g – ciepło molowe gazu inertnego, J/(mol K)
- C_s – ciepło właściwe adsorbentu, J/(kg K)
- D – średnica złoża, m
- E_0 – charakterystyczna energia adsorpcji substancji wzorcowej, J/mol
- G – gęstość molowa strumienia gazu inertnego, mol/(m² s)
- ΔH – izosteryczne ciepło adsorpcji, J/mol
- k – współczynnik przenikania ciepła od złoża do otoczenia, W/(m² K)
- L – wysokość złoża, m
- m_{skr} – masa skroplin, mol
- m_z – masa złoża, kg
- M – masa molowa adsorbentu, kg/mol
- n – parametr równania Dubinina–Astachowa
- p – ciśnienie cząstkowe adsorbentu, Pa
- p_s – ciśnienie pary nasyconej, Pa
- P_c – ciśnienie całkowite, Pa
- q – stężenie adsorbentu w fazie stałej, mol/kg
- R – stała gazowa uniwersalna, J/(mol K)
- t – czas, s
- T – temperatura, K

T_{kr} – temperatura krytyczna, K
 T_{skr} – temperatura wykraplania toluenu, K
 V_0 – objętość przestrzeni adsorpcyjnych, m³/kg
 x – współrzędna osiowa, m
 Y – stężenie adsorbentu w fazie gazowej, mol/mol_i
 β – współczynnik podobieństwa
 ρ_c – gęstość ciekłego adsorbentu, kg/m³
 ρ_n – gęstość nasypowa adsorbentu, kg/m³

Indeksy górne

a – adsorpcja
ch – chłodzenie
d – desorpcja

Indeksy dolne

a – adsorpcja
ch – chłodzenie
d – desorpcja
k – końcowy; numer cyklu (równ. (7))
ot – otoczenie
p – początkowy
skr – skraplacz
W – wylot ze złoża
0 – wlot do złoża

1. Wstęp

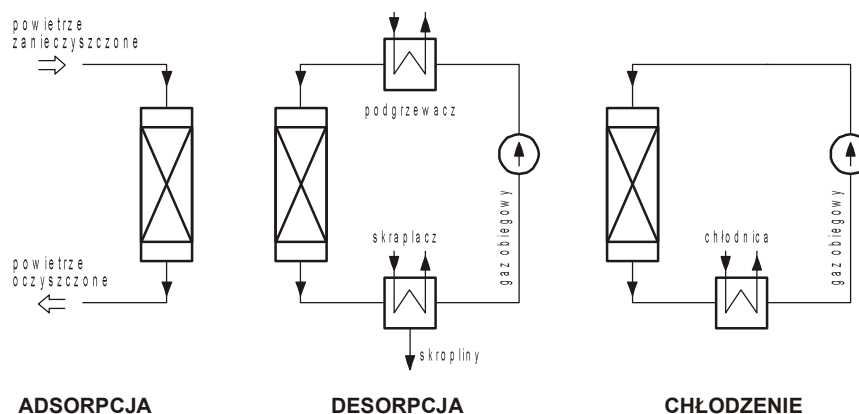
Lotne związki organiczne (VOCs) należą do najczęściej spotykanych zanieczyszczeń powietrza [1]. Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod ich usuwania z gazów odlotowych jest adsorpcja, połączona z odzyskiwaniem związku organicznego lub jego spalaniem [2]. Najczęściej proces adsorpcji realizowany jest w układach zmiennotemperaturowych (TSA) z nieruchomym złożem adsorbentu. Jako adsorbent wykorzystywany jest w większości przypadków węgiel aktywny [1, 2]. Adsorbent ten ma jednak kilka wad, takich jak niebezpieczeństwo zapłonu, zatykanie się porów spowodowane polimeryzacją niektórych związków organicznych, higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją. Z tego powodu w ostatnich latach obserwuje się również duże zainteresowanie innymi adsorbentami, wśród których na szczególną uwagę zasługują hydrofobowe adsorbenty zeolitowe [3-5]. Adsorbenty te są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto są niepalne.

W ostatnich latach opublikowano w literaturze znaczną liczbę prac na temat odzyskiwania par związków organicznych w układach TSA z nieruchomym złożem adsorbentów węglowych [6, 7]. Jedynie nieliczne prace poświęcone są układom, w których stosowane są inne adsorbenty [4, 8].

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki analizy teoretycznej procesu odzyskiwania toluenu w jednokolumnowym układzie TSA z nieruchomym złożem odaluminowanego zeolitu DAY-20F (Degussa-Hüls). Pełny cykl pracy kolumny składał się z trzech etapów: adsorpcji toluenu ze strumienia powietrza, desorpcji toluenu za pomocą ogrzanego strumienia

azotu oraz chłodzenia złoża z użyciem chłodnego strumienia azotu (rys. 1). Desorpcja i chłodzenie prowadzone były w obiegu zamkniętym. Toluen był wykraplany z gazu przemywającego złożo podczas desorpcji. Przyjęto jednakowy kierunek przepływu gazu we wszystkich etapach cyklu adsorpcyjnego.

Porównano przebieg procesu odzyskiwania toluenu w układach TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F i węglem aktywnym BPL 4 (Calgon Carbon Corp.).



Rys. 1. Organizacja cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA

2. Model matematyczny układu TSA

Przeprowadzono analizę cyklu adsorpcyjnego w badanym układzie TSA stosując model równowagowy, w którym pomija się opory przenoszenia masy i ciepła. Dodatkowo pominięto dyspersję osiową i promieniową ciepła i masy oraz spadek ciśnienia w złożu. Założono ponadto, że ciepło adsorpcji nie jest zależne od temperatury i stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu. W modelu uwzględniono wymianę ciepła pomiędzy złożem i otoczeniem. Równania bilansu masy i ciepła mają następującą postać [9]:

– Bilans masy:

$$G \frac{\partial Y}{\partial x} + \rho_n \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

– Bilans ciepła:

$$G \bar{C}_g \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_n \bar{C}_s \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_n \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} = - \frac{4k(T - T_{ot})}{D} \quad (2)$$

Ciepło właściwe fazy gazowej ($\bar{C}_g$) i stałej ($\bar{C}_s$) obliczano z zależności:

$$\bar{C}_g = C_g + Y C_{ag}; \quad \bar{C}_s = C_s + q C_{ac} \quad (3)$$

Zależność pomiędzy stężeniem adsorbentu w fazie stałej q i w fazie gazowej Y opisuje równanie równowagi adsorpcji: $q = q(T, Y)$.

Rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury po zakończeniu każdego etapu cyklu adsorpcyjnego określają warunki początkowe dla etapu bezpośrednio po nim następującego. Biorąc pod uwagę zależność pomiędzy stężeniem adsorbentu na wlocie i wylocie ze złoża, warunki początkowe i brzegowe zapisano w następujący sposób [9]:

– Adsorpcja:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_p^a(x,0) = q_k^{ch}(x,t_{ch}) \\ T(x,0) &= T_p^a(x,0) = T_k^{ch}(x,t_{ch}) \\ Y(0,t) &= Y_0 = \text{const} \\ T(0,t) &= T_0 = \text{const} \end{aligned} \quad (4)$$

– Desorpcja:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_p^d(x,0) = q_k^a(x,t_a) \\ T(x,0) &= T_p^d(x,0) = T_k^a(x,t_a) \\ Y(0,t) &= Y_0 = \begin{cases} Y_{skr} & \text{dla } Y_w < Y_{skr} \\ Y_w & \text{dla } Y_w \geq Y_{skr} \end{cases} \\ T(0,t) &= T_0 = \text{const} \end{aligned} \quad (5)$$

– Chłodzenie:

$$\begin{aligned} q(x,0) &= q_p^{ch}(x,0) = q_k^d(x,t_d) \\ T(x,0) &= T_p^{ch}(x,0) = T_k^d(x,t_d) \\ Y(0,t) &= Y_0 = \begin{cases} Y_{skr} & \text{dla } Y_w < Y_{skr} \\ Y_w & \text{dla } Y_w \geq Y_{skr} \end{cases} \\ T(0,t) &= T_0 = \text{const} \end{aligned} \quad (6)$$

Funkcje q_k^a , q_k^d , q_k^{ch} oraz T_k^a , T_k^d , T_k^{ch} określają rozkłady stężenia adsorbentu i temperatury w złożu po zakończeniu adsorpcji, desorpcji i chłodzenia. Podobne rozkłady tych wielkości na początku każdego etapu cyklu określają funkcje q_p^a , q_p^d , q_p^{ch} oraz T_p^a , T_p^d , T_p^{ch} . Zakładano, że w pierwszym cyklu adsorpcyjnym $q_p^a = 0$ oraz $T_p^a = 293 \text{ K}$.

Układ równań (1, 2) rozwiązywano stosując numeryczną metodę linii (NMOL). Pochodne względem współrzędnej osiowej (x) zastępowano różnicami różnicowymi wstecznymi. Umożliwiło to sprowadzenie układu równań różniczkowych cząstkowych do układu równań różniczkowych zwyczajnych, który rozwiązywano z użyciem procedury DIVPAG z biblioteki IMSL dla języka programowania FORTRAN 77.

3. Wyniki badań

Badano przebieg cyklu adsorpcyjnego w analizowanym układzie TSA stosując metodę iteracji cyklicznych. Metoda ta polega na wyznaczaniu rozkładów stężenia adsorbentu i temperatury w złożu w kolejnych cyklach adsorpcyjnych, aż do uzyskania cyklicznego stanu ustalonego (CSS). Przyjęto następujące kryterium osiągnięcia warunków CSS:

$$\left| \int_0^L q dx \Big|_{k+1} - \int_0^L q dx \Big|_k \right| < \delta \quad (7)$$

gdzie δ jest arbitralnie wybraną małą liczbą.

Równowagę adsorpcji toluenu na zeolicie DAY-20F oraz na węglu aktywnym BPL 4 opisano za pomocą modelu Dubinina–Astachowa (D-A):

$$q = V_0 \frac{\rho_c}{M} \exp \left[- \left(\frac{RT \ln \phi_s / p}{\beta E_0} \right)^n \right]; \quad p = \frac{P_c Y}{1 + Y} \quad (8)$$

Zależność gęstości cieczy oraz prężności pary nasyconej toluenu od temperatury opisują równania [10, 11]:

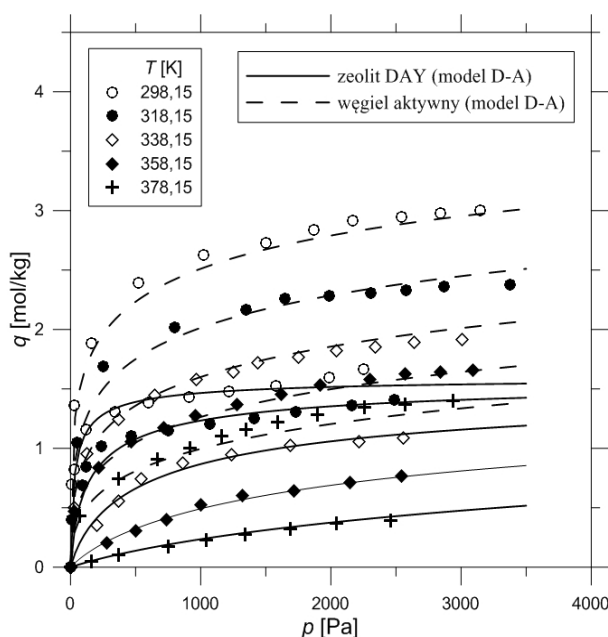
$$\rho_c = AB^{-T/T_{kr}^m}; \quad \ln p_s = ANTA - \frac{ANTB}{T + ANTC} \quad (9)$$

Stałe równań (9) mają następujące wartości: $A = 299,99 \text{ kg/m}^3$; $B = 0,27108$; $T_{kr} = 591,79 \text{ K}$; $m = 0,29889$; $ANTA = 16,0137$; $ANTB = 3096,52$; $ANTC = -53,67$ (p_s [mmHg]).

Do wyznaczenia parametrów równania D-A wykorzystano dane doświadczalne zamieszczone w pracach [12, 13], odnoszące się do pięciu wartości temperatury z zakresu: 298,15-378,15 K. Optymalne wartości tych parametrów, wyznaczone metodą Levenberga-Marquardta, zamieszczono w tabeli 1. Na rys. 2 porównano izotermy adsorpcji toluenu na adsorbencie zeolitowym DAY-20F z izotermami adsorpcji tego związku na węglu aktywnym BPL 4. Jak widać znacznie wyższe wartości pojemności statycznej uzyskuje się stosując węgiel aktywny, dla wszystkich branych pod uwagę wartości temperatury. Adsorbent ten ma większą wartość objętości przestrzeni adsorpcyjnych w porównaniu z adsorbentem zeolitowym (tabela 1).

Tabela 1. Wartości parametrów równania Dubinina–Astachowa

Parametr	Zeolit DAY-20F	Węgiel aktywny BPL 4
$V_0, \text{m}^3/\text{kg}$	$1,650 \cdot 10^{-4}$	$3,251 \cdot 10^{-4}$
$\beta E_0, \text{J/mol}$	11091,1	13864,6
n	2,412	1,167



Rys. 2. Izotermy adsorpcji toluenu na adsorbencie zeolitowym DAY-20F i węglu aktywnym BPL 4 (dane doświadczalne według [12, 13])

Analizę cyklicznego stanu ustalonego przeprowadzono zakładając, że adsorpcja toluenu prowadzona jest do chwili przebicie złoża, tzn. do momentu, gdy stężenie adsorbentu w powietrzu na wylocie ze złoża osiągnie wartość równą 5% stężenia na wlocie. Zakładano również, że desorpcja prowadzona jest do chwili, gdy przestanie się wykraplać adsorbat z gazu po desorpcji, natomiast chłodzenie do momentu, gdy temperatura gazu na wylocie z kolumny osiągnie wartość 303 K. Obliczenia wykonano dla różnych wartości temperatury gazu przemywającego na wylocie ze skraplacza w procesie desorpcji. Wartości najważniejszych parametrów badanego układu zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości parametrów badanego układu TSA

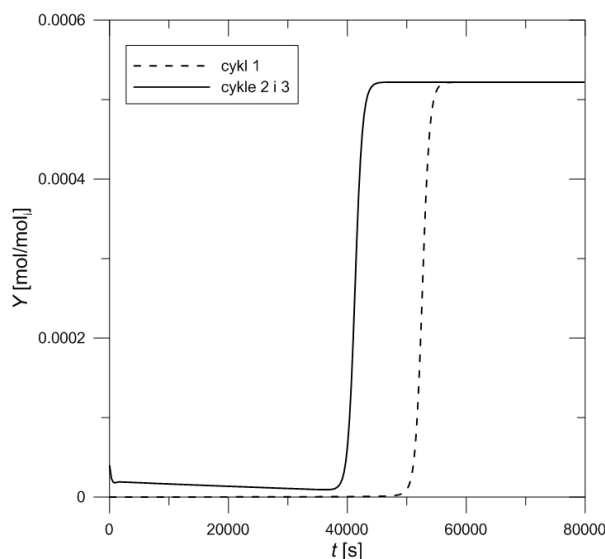
Parametr	Wartość
Wysokość złoża, m	1,0
Średnica złoża, m	0,1
Ciśnienie w kolumnie adsorpcyjnej, kPa	101,3
Stężenie toluenu w oczyszczanym powietrzu, mol/mol _i	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Temperatura oczyszczanego powietrza, K	293
Temperatura azotu na wlocie do złoża podczas chłodzenia, K	293
Temperatura otoczenia, K	293
Pozorna gęstość molowa strumienia gazu podczas adsorpcji, desorpcji i chłodzenia, mol _i /(m ² s)	13,1
Współczynnik przenikania ciepła od złoża do otoczenia, W/(m ² K)	1,1
Gęstość nasypowa adsorbentu, kg/m ³	
– DAY–20F	500
– BPL 4	480
Ciepło właściwe adsorbentu, J/(kg K)	
– DAY–20F	900
– BPL 4	1050
Ciepło adsorpcji toluenu, J/mol	
– DAY–20F	$6,519 \cdot 10^4$
– BPL 4	$4,943 \cdot 10^4$

Wyniki wykonanych symulacji wykazały, że w analizowanym układzie TSA cykliczny stan ustalony uzyskuje się po zakończeniu cyklu drugiego.

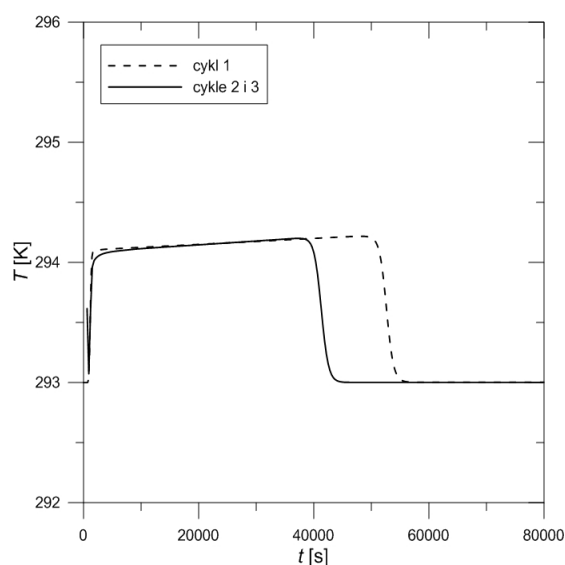
Przykładowe wyniki obliczeń dla układu TSA z adsorbentem DAY–20F, uzyskane dla temperatury gazu przemywającego na wlocie do złoża podczas desorpcji równej 393 K, zamieszczono na rys. 3-8.

Przebieg krzywych wyjścia stężenia i temperatury w procesie adsorpcji, w pierwszych trzech cyklach adsorpcyjnych, przedstawiono na rys. 3 i 4. Analiza otrzymanych wyników pokazuje, że wartość czasu przebicie złoża w pierwszym cyklu adsorpcyjnym (50760 s) jest znacznie wyższa niż w kolejnych cyklach (39240 s). Krzywe wyjścia dla cyklu drugiego i trzeciego całkowicie pokrywają się. Dla tych cykli obserwuje się na wylocie ze złoża znaczące ilości usuwanego z powietrza toluenu, jeszcze przed osiągnięciem przebicie złoża.

Krzywe wyjścia stężenia i temperatury w procesie desorpcji (rys. 5) i chłodzenia (rys. 6), otrzymane dla trzech pierwszych cykli, całkowicie pokrywają się.

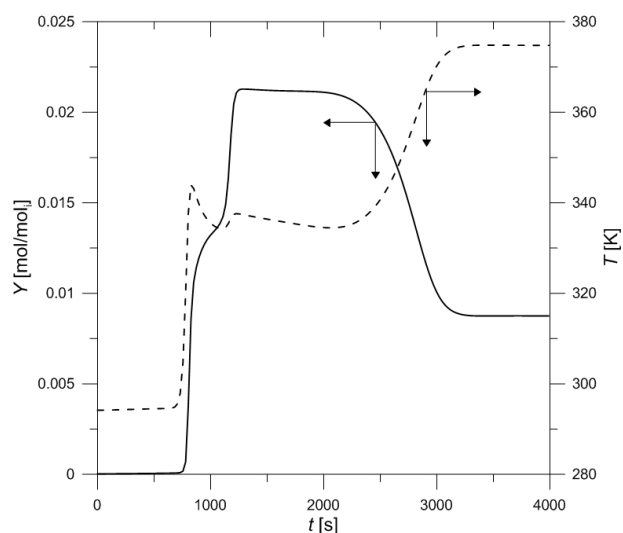


Rys. 3. Krzywe wyjścia stężenia toluenu w trzech pierwszych cyklach adsorpcyjnych w układzie TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F

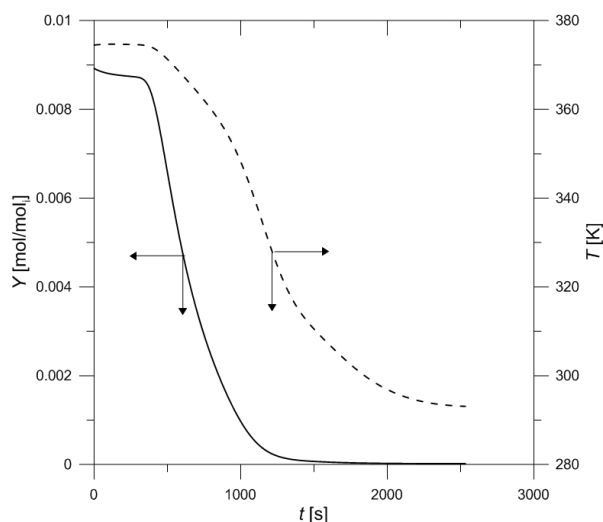


Rys. 4. Krzywe wyjścia temperatury w trzech pierwszych cyklach adsorpcyjnych w układzie TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F

Na rys. 7 przedstawiono końcowe rozkłady stężenia toluenu w fazie stałej dla kolejnych etapów cyklu adsorpcyjnego, w cyklicznym stanie ustalonym. Na krzywej rozkładu stężenia uzyskanej dla etapu chłodzenia zauważyć można maksimum stężenia w części złoża położonej przy wlocie gazu do złoża. Jego wystąpienie uzasadnia przyjęcie jednakowego kierunku przepływu gazu w czasie adsorpcji i chłodzenia złoża. Zastosowanie przeciwnych kierunków przepływu gazu podczas tych etapów może spowodować wymywanie znaczących ilości adsorbentu ze złoża podczas adsorpcji.



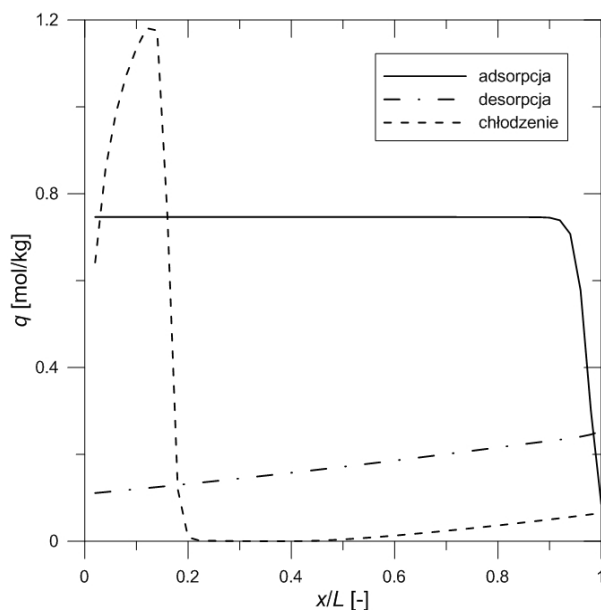
Rys. 5. Krzywe wyjścia stężenia toluenu i temperatury w procesie desorpcji w układzie TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F



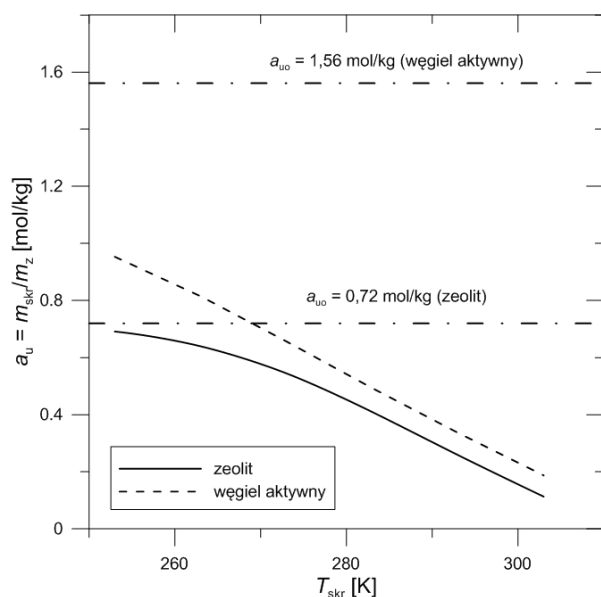
Rys. 6. Krzywe wyjścia stężenia toluenu i temperatury w procesie chłodzenia w układzie TSA z adsorbentem zeolitowym DAY-20F

Na rysunku 8 przedstawiono zależność użytecznej pojemności złoża w cyklicznym stanie ustalonym (a_u) od temperatury gazu na wylocie ze skraplacza (T_{skr}) dla zeolitu DAY-20F i węgla aktywnego BPL 4. Użyteczną pojemność adsorpcyjną złoża zdefiniowano jako stosunek masy związku organicznego zaadsorbowanego z powietrza w procesie adsorpcji do masy złoża. W układach z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji, w cyklicznym stanie ustalonym użyteczna pojemność złoża jest równa w przybliżeniu masie adsorbatu wykroplonego z gazu po desorpcji, odniesionej do jednostki masy złoża. Najwyższą wartość użytecznej pojemności adsorpcyjnej złoża uzyskuje się w pierwszym cyklu adsorpcyjnym (a_{u0}).

Analiza wyników obliczeń pokazuje, że możliwe jest odzyskiwanie toluenu zarówno w układzie TSA adsorbentem zeolitowym DAY-20F jak i w układzie z węglem aktywnym BPL 4, nawet przy temperaturach wykraplania zbliżonych do temperatury otoczenia. W pierwszym cyklu adsorpcyjnym znacznie wyższą pojemność złoża uzyskuje się w układzie z węglem



Rys. 7. Końcowe rozkłady stężenia toluenu w złożu w układzie TSA z adsorbentem zeolityowym DAY-20F



Rys. 8. Zależność aktywności użytecznej złoża od temperatury gazu na wylocie ze skraplacza, w cyklicznym stanie ustalonym

aktywnym. Również w cyklicznym stanie ustalonym większą wartość a_u uzyskano dla węgla aktywnego, jednak w tym przypadku różnica pojemności adsorpcyjnych jest znacznie mniejsza.

4. Wnioski

Wyniki wykonanych symulacji komputerowych wskazują na możliwość odzyskiwania toluenu z powietrza w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego DAY-20F, nawet przy temperaturach wykraplania zbliżonych do temperatury otoczenia.

W pierwszym cyklu adsorpcyjnym w układzie z węglem aktywnym BPL 4 uzyskuje się znacznie wyższą pojemność złoża niż w układzie z adsorbentem zeolitowym. W cyklicznym stanie ustalonym w obu układach uzyskuje się zbliżone wartości użytecznej pojemności adsorpcyjnej złoża, zwłaszcza dla wyższych wartości temperatury wykrapłania toluenu.

Literatura

1. Khan F.I., Ghoshal A.K.: Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2000, Vol. 13, 527–545
2. Ghoshal A.K., Manjare S.D.: Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: an analysis. *J. Loss Prev. Process Ind.*, 2002, Vol. 15, 413–421
3. Manjare S.D., Ghoshal A.K.: Adsorption equilibrium studies for ethyl acetate vapor and E-Merck 13X molecular sieve system. *Sep. Pur. Tech.*, 2006, Vol. 51, 118–125
4. Ambrożek B., Sołtys A.: Modelowanie odzyskiwania toluenu z gazów odlotowych w układzie TSA z nieruchomym złożem adsorbentu zeolitowego. *Inż. Ap. Chem.*, 2011, Rok 50, 5, 18–19
5. Chandak M.V., Lin Y.S.: Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air. *Environ. Technol.*, 1998, Vol. 19, 941–948
6. Ambrożek B.: Modelowanie procesu odzyskiwania lotnych związków organicznych w cyklicznym układzie TSA z zamkniętym obiegiem gazu podczas regeneracji złoża adsorbentu. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Szczecin 2010.
7. Ambrożek B.: Removal and recovery of volatile organic compounds (VOCs) from waste air streams in thermal swing adsorption (TSA) system with closed-loop regeneration of adsorbent. *Environ. Prot. Eng.*, 2008, Vol. 34, 27–32
8. Brosillon S., Manero M.-H., Foussard J.-N.: Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, Vol. 35, 3571–3575
9. Ambrożek B., Paderewski M.: Modelowanie odzyskiwania n-butanolu z powietrza w adsorberze z zamkniętym cyklem regeneracji adsorbentu. *Inż. Chem. Proc.*, 1996, Vol. 17, 461–476
10. Yaws C.L.: Chemical properties handbook. McGraw-Hill, New York 1999
11. Sinnott R.K.: Chemical engineering, Volume 6: An introduction to chemical engineering design. Coulson J.M., Richardson J.F., editors. Pergamon Press, Oxford 1991
12. Ryu Y.-K., Chang J.-W., Jung S.-Y., Lee Ch.-H.: Adsorption isotherms of toluene and gasoline vapors on DAY zeolite. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, Vol. 47, 363–366
13. Ryu Y.-K., Lee H.-J., Yoo H.-K., Lee Ch.-H.: Adsorption equilibria of toluene and gasoline vapors on activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 2002, Vol. 47, 1222–1225