



سیزدهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران
و اولین کنفرانس بین‌المللی منطقه‌ای مهندسی شیمی و نفت

آبگیری از اتانول در فرایند جذب سطحی و تعیین ضرایب معادله تعادل همدم Dehydration of ethanol in adsorption process and determination of coefficient of isotherm equilibrium equation

علیرضا پناهنده^۱، نصیر مهران بد^۲، محمد سرشار^۳

دانشگاه شیراز، دانشکده نفت گاز پتروشیمی

دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز، شیراز، بلوار زند

alirezapanahandeh1@yahoo.com

چکیده:

جهت بررسی وضعیت تعادل جذب و به دست آوردن ثوابت معادله تعادل هم دم و میزان گرمای جذب، در فرایند جذب آب از مخلوط آب و اتانول در فرایند جذب سطحی بر روی جاذب زئولیت، ابتدا مدل سازی انجام شد. مدل شامل چهار معادله برای فاز سیال می باشد که معادلات مدل تغییرات دم و غلظت را نسبت به زمان نشان می دهند. در مدل سازی اثر پارامترهای مختلف طراحی جهت بررسی مدل از نظر منطقی بررسی شد. پس از شبیه سازی فرایند از الگوریتم های بهینه سازی جهت مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل انجام شد و با توجه به اینکه پایلوت در حال حاضر ساخته

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شبیه سازی و کنترل فرایند

^۲ استاد یار دانشکده مهندسی نفت گاز پتروشیمی

^۳ استادیار دانشگاه صنعتی شیراز



آبگیری از اتانول در فرایند ...

نشده است، از داده های شبیه سازی به عنوان داده های تجربی استفاده شد تا توسط آن الگوریتم های بهینه سازی نیز بررسی شوند. مقایسه مدل توسط الگوریتم های بهینه سازی موفقیت آمیز بوده اند.

واژه های کلیدی: آبگیری از اتانول، جذب سطحی

۱- مقدمه:

امروزه استفاده از اتانول به عنوان سوخت اتومبیل به دلیل اینکه یک سوخت پاک به حساب می آید، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فرایند تقطیر ساده اتانول را با غلظت ^۴ ۹۵٪ وزنی تولید می کند. اما جهت استفاده از اتانول به عنوان سوخت، این غلظت باید به غلظتی بالای غلظت ^۵ ۹۹/۵٪ وزنی برسد. فرایند هایی نیز جهت تولید اتانول بی آب انجام شده اند، از قبیل: فرایند های آبگیری شیمیایی، فرایند تقطیر در خلأ، فرایند تقطیر آزنوتروپی، تقطیر استخراجی و ... که همه این فرایندها یا با مصرف بسیار زیاد انرژی همراه هستند (چندین سال پیش گزارش شد که تقریباً ^۶ ۵۰٪ کل انرژی واحد تولید الکل، در تقطیر اتانول برای تولید اتانول بی آب مصرف می شد). یا اینکه اتانول را با غلظت بالای ^۷ ۹۹/۵٪ وزنی تولید نمی کنند.

در نتیجه با توجه به گسترش استفاده از جاذب ها، دیدگاه ها به سمت انجام این فرایند با استفاده از جاذب ها گرایش پیدا کرد. جاذب هایی که در این فرایند مورد استفاده قرار می گیرند یا جاذب های طبیعی مانند جاذب های بر پایه نشاسته و مواد سلولزی هستند و یا جاذب های تولید شده از فرایندها مانند molecular sieve ها که امروزه بسیار گسترش یافته اند، می باشند.

با توجه به اهمیت بسیار زیاد این فرایند تاریخچه انجام این فرایند به سال ۱۹۷۹ بر می گردد. در آن سال افرادی به نام های Michael R. Ladisch و Karen Dyck در یک کار پژوهشی، یک روش جدید برای آبگیری از محلول آبدار اتانول معرفی کردند. آنها دریافتند که آبداری کردن اتانول (خشک کردن اتانول) می تواند توسط مواد سلولزی نظیر ذرت، نشاسته و ... انجام شود و نشان دادند که با استفاده از این مواد سلولزی امکان تولید اتانول با خلوص ۹۸٪ وجود دارد. [۱] سپس در سال ۱۹۸۴، Michael R. Ladisch و همکاران، از آرد ذرت بعنوان جاذب در یک برج جذب آکنده برای جداسازی آب از مخلوط گازی آب-اتانول استفاده کردند. آنها مزیت استفاده از

⁴ [2]

⁵ [2]

⁶ [2]

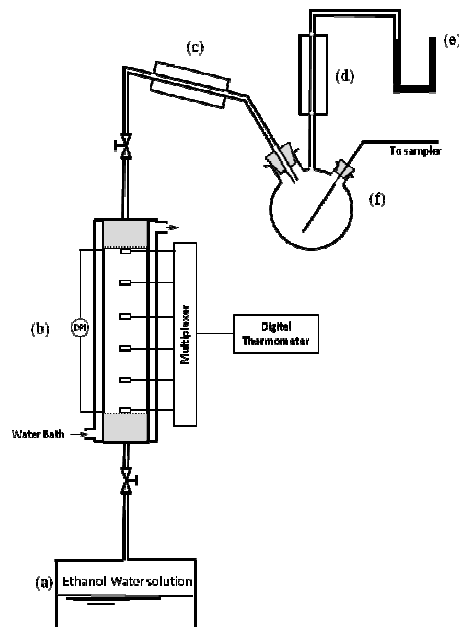
⁷ [2]



آرد ذرت را امکان احیای آن در دمای پایین (عبور دادن هوای گرم با دمایی بین $88-90^{\circ}\text{C}$) ذکر کردند. [۲] استفاده از مواد پلی ساکارید [۳] استفاده از تفاله کازاوا [۴] به عنوان جاذب کارهای انجام شده توسط افرادی دیگر بود. با توجه به اهمیت فراوان سوخت های جایگزین، در سال ۲۰۰۵ فرایند thermal swing با جاذب های سلولزی توسط Tracy J. Benson انجام شد. [۵] در سال ۲۰۰۷ Su Su Hlaing با جاذب سیلیکاژل آبی در فاز مایع، پارامتر های عملیاتی جذب در فاز مایع را تعیین کرد [۶] و در سال ۲۰۰۸ این فعالیت توسط P. K. Lgbokwe انجام شد که او از زئولیت و untreated kaolinite clay به عنوان جاذب استفاده کرد و منحنی های عبور را ارائه داد. او به این نتیجه دست یافت که زئولیت جاذب مؤثر تری نسبت به untreated kaolinite clay می باشد. [۷] در سال ۲۰۰۹ نیز E. Ivanova و Mario Llam در این زمینه فعالیت کردند. [۸] در همین سال P.Pruksathorn در یک فرایند pressure swing هم دما با جاذب زئولیت کار خود را انجام دادند و ضرایب معادله تعادل هم دما و میزان گرمای جذب را به دست آوردند. [۱۰] در اواخر سال ۲۰۰۹ Marian Simo و همکاران در یک فرایند PSA و غیر آدیاباتیک با یک مدل ریاضی پیچیده نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل را مقایسه کرده و ضرایب معادله تعادل را به دست آورده اند. [۱۱] در سال ۲۰۱۰، Yanhong wag و همکارانش با استفاده از مواد بر پایه نشاسته و یک عامل جذبی ترکیبی به نام ZSG-1 که دارای ظرفیت جذب بالا، هزینه پایین و بازدهی بالا می باشد، فرایند آبگیری از اتانول را انجام داده اند. [۱۲] Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۰ در یک کار پژوهشی از سیب زمینی شیرین به عنوان جاذب در فرایند آبگیری از اتانول استفاده کرده اند. [۱۳]

۲- شرح چگونگی انجام آزمایش (Method):

طرح دستگاه پیشنهادی جهت انجام آزمایش های تجربی در شکل (۱) نشان داده شده است. مخلوط آب و اتانول با درصد ترکیب مشخص، بخار شده و بعد از بخار شدن کل مخلوط، بخار ایجاد شده با دبی معین، وارد برج جذب می گردد. برج جذب طراحی شده با ارتفاع حدود ۱۶۰cm حاوی جاذب زئولیت خواهد بود که با توجه به خصوصیت زئولیت آب بر روی زئولیت جذب شده و اتانول خالص از بالای برج خارج می گردد. جهت مایع کردن بخارات خروجی یک مبدل حرارتی به صورت سیکل سرما ساز تبریدی طراحی شده و این مبدل توانایی خنک کردن مایع تا دمای مورد نظر را دارد. درصد اتانول خروجی با پیکنومتر سنجیده می شود تا بتوان منحنی عبور مربوط به داده های تجربی را رسم نمود. در دیواره برج طراحی شده ۹ سنسور دمایی جهت ثبت دما تعبیه شده است. در نتیجه با اندازه گیری دمای خروجی می توان پروفایل دمای خروجی را نیز رسم نمود.



شکل ۱: دستگاه طراحی شده جهت انجام آزمایش های جذب (a) مخزن محتوی مخلوط آب و اتانول (b) برج جذب (c) کندانسور جهت مایع کردن بخارات آب و اتانول (d) کندانسور جانبی جهت مایع کردن بخارات باقی مانده (e) فشار سنج جهت تنظیم فشار برج و اطلاع از وجود بخار در ظرف جمع آوری محصول (f) ظرف جمع آوری محصول

شرایط دمایی و فشاری آزمایش بدین شکل خواهد بود که دمای خوراک در دمای 100°C وارد برج می شود که با توجه به گرمازا بودن فرایند پیش بینی می شود که دما در بستر تا 120°C بالا رود. فشار در برج نیز در $1/8\text{ atm}$ ثابت نگه داشته می شود.

۳- هدف:

با مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل با استفاده از الگوریتم های بهینه سازی بهترین مقدار برای ضرایب معادله تعادل هم دما و میزان گرمای جذب به دست خواهیم آورد. ضرایب معادله تعادل هم دما در داشتن منحنی تعادل جهت طراحی برج های جذب صنعتی به ما کمک می کند.

۴- مدل سازی و شبیه سازی برج جذب:

جهت مدل سازی و شبیه سازی برج جذب معادلات زیر را در نظر گرفته ایم [۱۴]:



معادله موازنه جرم:

$$\frac{u\varepsilon(c_j - c_{j-1})}{L_0} + \varepsilon \frac{dc_j}{dt} + \gamma \frac{dq_j}{dt} = 0 \quad (1)$$

معادله انرژی:

$$\frac{u\varepsilon\rho_g C_{pg}(T_j - T_{j-1})}{L_0} + (\varepsilon\rho_g C_{pg} + \gamma C_{ps}) \frac{dT_j}{dt} + \gamma\Delta H \frac{dq_j}{dt} + \frac{4}{D} h_0(T_j - T_w) = 0 \quad (2)$$

معادله میزان سرعت جذب:

$$\frac{dq_j}{dt} = k_s a_p \gamma (q_j^* - q_j) \quad (3)$$

معادله تعادل هم‌دما:

$$q_j^* = \frac{a_j b_j c_j}{1 + a_j c_j} \quad (4)$$

$$b_j = b_1 - b_2 T_j \quad a_j = a_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_j}\right) \quad (5)$$

شرایط مرزی و اولیه زیر را برای حل معادلات در نظر گرفته ایم [۱۴]:

شرایط اولیه:

$$c_j = q_j \text{ and } T_j = T_0 = T_w \text{ at } t=0 \quad (6)$$

شرایط مرزی:

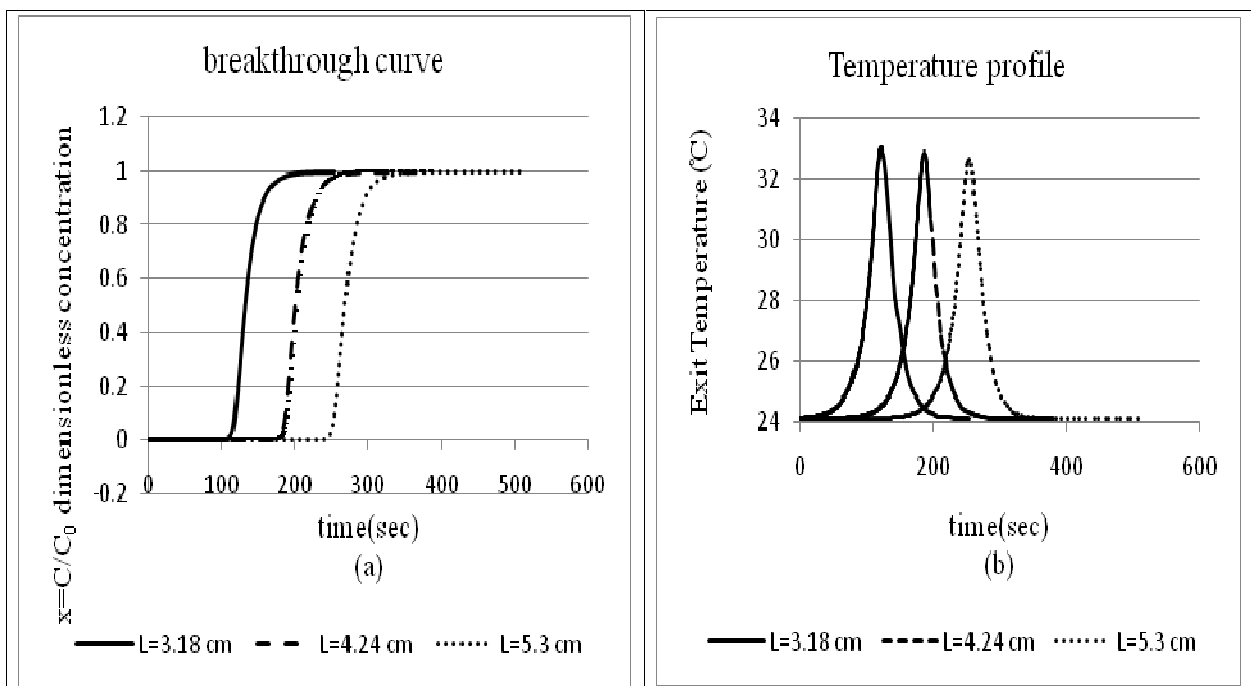
$$c_j = c_0, q_j = 0 \text{ and } T_j = T_w \text{ at } j=0 \quad (7)$$

در نهایت معادلات را به صورت بدون بعد درآورده و با نرم افزار MATLAB شبیه سازی را انجام داده ایم که نتایج شبیه سازی را در بررسی تأثیر چندین پارامتر مهم نشان داده ایم.



آبگیری از اتانول در فرایند ...

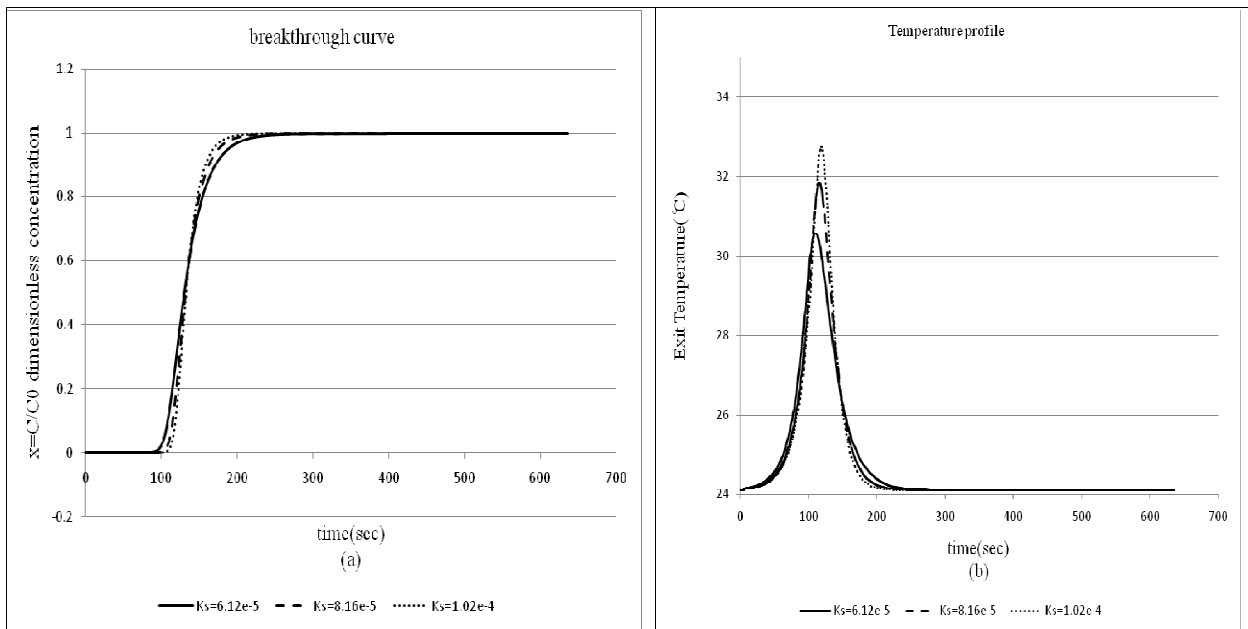
با توجه به اینکه با افزایش طول بستر فرصت انتقال جرم بیشتری به سیال داده می شود و بستر در زمان طولانی تری اشباع می شود، میزان جذب سطحی نیز بیشتر شده و انتظار می رود که نقطه شکست به تأخیر بیفتد و گستردگی منحنی عبور کمتر گردد. از طرف دیگر با افزایش طول بستر و افزایش میزان جذب، گرمای آزاد شده از فرایند جذب سطحی بیشتر بوده و نقطه ماکزیموم دما در زمان طولانی تری اتفاق می افتد و از طرف دیگر با افزایش طول بستر سطح انتقال حرارت نیز بیشتر شده و نقطه ماکزیموم دما پایین تر می آید. تأثیر طول بستر در شکل (۲) مشاهده می گردد.



شکل ۲: تأثیر طول بستر در (a): منحنی غلظت (b): منحنی دما

۲-۴- تأثیر ضریب انتقال جرم : k_s

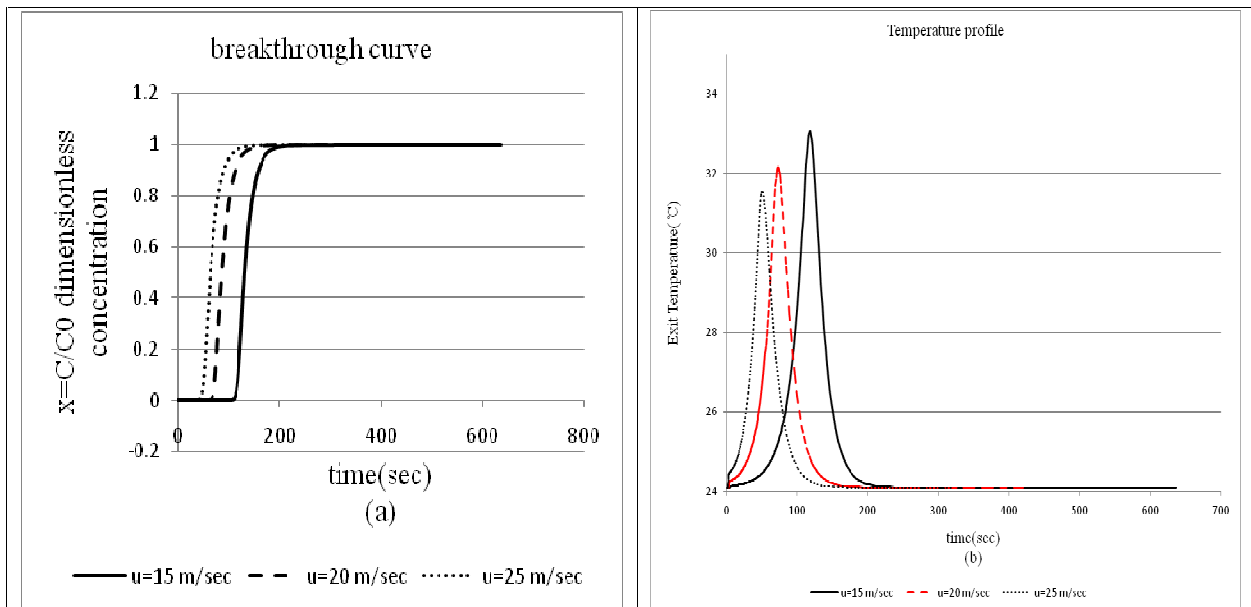
با افزایش ضریب انتقال جرم، مقاومت های در مقابل انتقال جرم کاسته شده و انتقال جرم آسان تر صورت می پذیرد. با افزایش انتقال جرم، جذب سطحی نیز بیشتر صورت می گیرد و با افزایش میزان جذب سطحی انتظار می رود که نقطه شکست به تأخیر بیفتد و همچنین گستردگی منحنی عبور کمتر می گردد. همچنین با افزایش میزان جذب، گرمای آزاد شده از فرایند جذب نیز بیشتر است و انتظار می رود که نقطه ماکزیموم دما نیز افزایش یابد. شکل (۳) تأثیر افزایش ضریب انتقال جرم را نشان می دهد.



شکل ۳: تأثیر ضریب انتقال جرم در (a) منحنی غلظت (b) پروفایل دما

۳-۴- تأثیر سرعت جریان ورودی: u

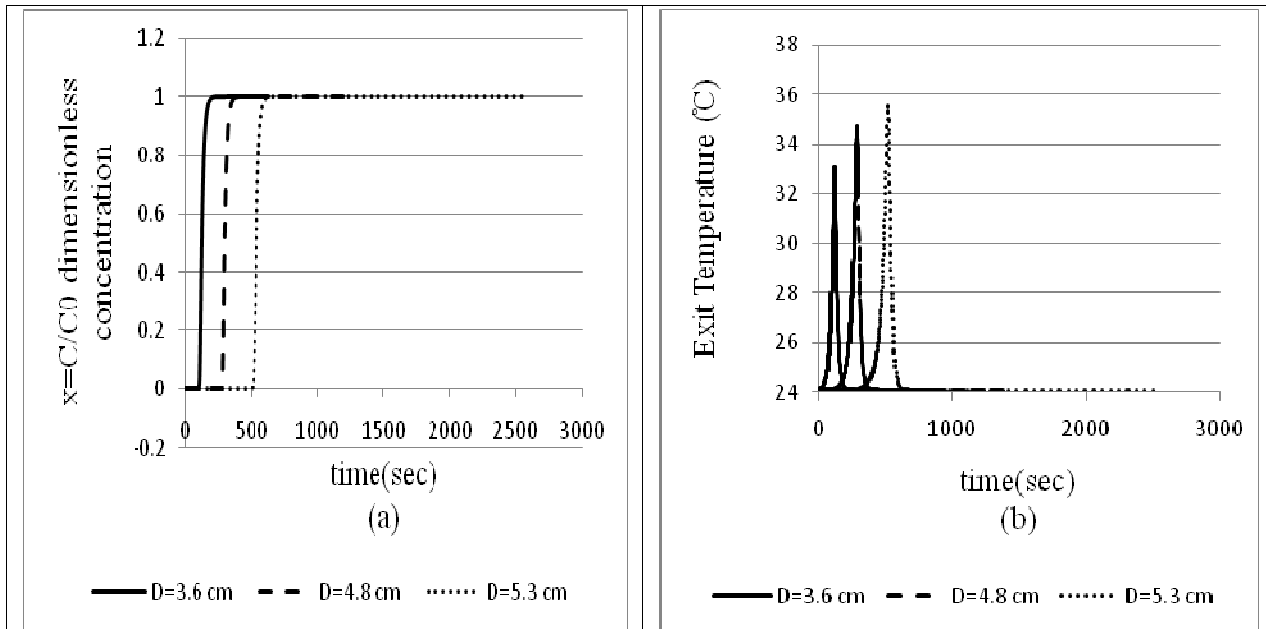
با افزایش سرعت جریان ورودی، زمان ماند سیال در بستر کمتر شده، و قسمت هایی از سطح جاذب در فرایند جذب شرکت نمی کند. همچنین فرصت انجام فرایند جذب کمتر می شود و جذب به میزان کمتری صورت می گیرد و بنابر این نقطه شکست در زمان کوتاه تری اتفاق می افتد. چون جذب به میزان کمتری صورت می گیرد بنابراین میزان گرمای آزاد شده از فرایند جذب نیز کمتر است و در نتیجه نقطه ماکزیموم دمایی در هر مرحله با افزایش سرعت پایین تر آمده و در زمان کوتاه تری اتفاق می افتد. در شکل (۴) تأثیر افزایش سرعت را در منحنی عبور و منحنی دما نشان داده ایم.



شکل ۴: تأثیر سرعت جریان ورودی در (a) منحنی غلظت (b) پروفایل دما

۴-۴- تأثیر قطر بستر: D

با توجه به اینکه قطر بستر و سرعت جریان ورودی بر طبق رابطه $u = \frac{4Q}{\pi D^2}$ در ارتباط هستند و با هم نسبت عکس دارند با کاهش قطر بستر، سرعت جریان ورودی افزایش می یابد و نتایج مشابه تأثیر افزایش سرعت می گردد. از آنجایی که با افزایش قطر بستر فرصت تماس بیشتری به سیال و جاذب داده می شود که نتیجه آن افزایش میزان انتقال جرم است که این باعث می شود که نقطه شکست در منحنی عبور در زمان طولانی تری اتفاق بیفتد، و همچنین این افزایش میزان انتقال جرم سبب تولید گرمای آزاد شده بیشتری می گردد که نتیجه آن افزایش دمای بستر می باشد، که تأثیر این افزایش دما را در شکل (b-۵) مشاهده می نمایید. که با افزایش قطر بستر با توجه به توضیحات داده شده نقطه ماکزیموم دما نیز بالاتر می رود. در شکل (a-۵) تأثیر افزایش قطر بستر را در منحنی غلظت مشاهده می نمایید که با توجه به توضیحات داده شده ملاحظه می نمایید که در قطر های بیشتر نقطه شکست در زمان های طولانی تری رخ می دهد.



شکل ۵: تأثیر قطر بستر در (a) منحنی غلظت (b) پروفایل دما

۵- استفاده از الگوریتم‌های بهینه‌سازی جهت مقایسه نتایج تجربی و نتایج حاصل از مدل و بدست آوردن بهترین مقدار برای ضرایب معادله تعادل هم دما و میزان گرمای جذب:

با توجه به اینکه اکنون در مرحله ساخت دستگاه هستیم و داده‌های تجربی در دسترس نمی‌باشند، نتایج یکی از مراحل حل شبیه‌سازی را به عنوان نتایج تجربی در نظر گرفته و جهت بررسی الگوریتم‌های بهینه‌سازی از این داده‌ها استفاده کرده ایم.

الگوریتم‌های بهینه‌سازی استفاده شده در این کار پژوهشی عبارتند از:

fminsearch -

hybrid of genetic and fminsearch -

fminunc -

genetic -

ابتدا به تعریف سه پارامتر بدون بعد می‌پردازیم:

$$\lambda = \frac{\Delta H}{RT_0} \quad r = \frac{1}{1 + a_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_0}\right)c_0} \quad \beta = \frac{b_2 T_0}{b_1 - b_2 T_0} \quad (8)$$



جدول ۱ مقدار واقعی پارامترها و مقادیر به دست آمده از هر کدام از الگوریتم های بهینه سازی را نشان می دهد.

جدول ۱: مقایسه الگوریتم های مختلف بهینه سازی

| | λ | β | r |
|--|-----------|---------|---------|
| مقدار واقعی پارامترها | -۲.۴۷۳۸ | ۰.۴۴۷۱ | ۰.۱۱۸۷ |
| مقدار به دست آمده از الگوریتم fminsearch | -۲.۴۷۱۱ | ۰.۴۴۷۱ | ۰.۱۱۹۷ |
| مقدار به دست آمده از تابع هیبرید | -۲.۴۷۳۹ | ۰.۴۸۹۴ | ۰.۱۱۸۹ |
| مقدار به دست آمده از الگوریتم fminunc | -۲.۰۰۷۳ | ۰.۴۷۷۵ | ۰.۱۲۴۲ |
| مقدار به دست آمده از الگوریتم genetic | -۳.۲۹۸۱ | ۰.۴۹۷۴ | -۰.۱۱۶۱ |

۶- بحث و نتیجه گیری:

با توجه به پارامترهای بررسی شده در مدل می توان گفت که افزایش دمای بستر چون باعث کاهش ظرفیت میزان جذب آب بر روی زئولیت می گردد یک عامل منفی برای جذب به حساب آمده و بهتر است که دما در بستر را تعدیل کرد. در بررسی الگوریتم های بهینه سازی نیز مشاهده شد که الگوریتم fminsearch از دیگر الگوریتم های استفاده شده بسیار دقیق تر و سریع تر نتیجه می دهد چون الگوریتم fminsearch از یک حدس اولیه X_0 شروع می کند و مقدار مینیموم را در X_0 پیدا می کند. از این مقدار مینیموم یک X انتخاب می کند و تا پیدا کردن مینیموم ترین X ادامه می دهد. اما الگوریتم های دیگر یک جمعیت نقطه را به صورت تصادفی انتخاب کرده و مینیموم بعدی را با یک جمعیت دیگر نقاط بدست می آورند که این ممکن است باعث طولانی تر شدن و یا دور شدن از جواب شود.

فرهنگ علائم و اختصارات:

a : Langmuir equilibrium constant [cm^3/g]

a_0 : constant in eq. (5) [cm^3/g]

a_p : ratio of external area to pellet weight [cm^3/g]

b : saturated adsorbate concentration in the Langmuir equation [$\text{g}/\text{g}_{\text{ad}}$]

b_1 : constant in eq. (5) [$\text{g}/\text{g}_{\text{ad}}$]



b_2 : constant in eq. (5) [g/g_{ad}.°K]

c : adsorbate concentration in gas phase [g/cm³]

c_0 : adsorbate concentration in feed gas [g/cm³]

C_{pg} : mean integral heat capacity of the gas mixture [cal/g deg]

C_{ps} : heat capacity of the adsorbent [cal/g deg]

d_p : diameter of particle [cm]

D : diameter of the bed [cm]

h_0 : overall heat transfer coefficient at column wall [cal/cm² sec deg]

$-\Delta H$: heat of adsorption [cal/mole]

k_s : solid phase mass transfer coefficient [cm/sec]

L : length of bed [cm]

L_0 : length of unit cell [cm]

n : number of cells

q : adsorbate loading [g/g_{ad}]

q^* : adsorbate loading in equilibrium with fluid phase concentration c [g/g_{ad}]

q_0^* : value of q^* at $T=T_0$ and $c=c_0$

R : gas constant [cal/mole °K]

T : temperature in the bed [°K]

T_w : temperature of bed wall [°K]

T_0 : Initial temperature [°K]

t : time [sec]

u : superficial velocity [cm/sec]

تشکر و قدر دانی: این پروژه تحت حمایت های مالی وزارت صنایع و معادن انجام شده است.



مراجع:

- [1] Michael R.Ladisch and Karen Dyck, “dehydration of ethanol: A new approach gives positive energy balance” science (1979)
- [2] Michael R. Ladisch, & co., “Cornmeal Adsorber for Dehydrating Ethanol Vapors” www.google.com (1984)
- [3] Jay Y.Lee & Michael R.Ladisch, “polysaccharides as adsorbent” www.google.com (1987)
- [4] Panarat Tomanee, “Cassava-Based Adsorbent for Removing Water from Ethanol Vapor” School of Chemical Engineering
- [5] Tracy J. Benson And Clifford E. George, “Cellulose Based Adsorbent Materials for the Dehydration of Ethanol Using Thermal Swing Adsorption” Springer Science (2005)
- [6] Su Suhlaing, “anhydrous ethanol production” Biomass asia workshop (2007)
- [7] P.K. Igbokwe, “zeolite for drying of ethanol-water and methanol-water systems from a nigerian clay resource” Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy (2007)
- [8] E. Ivanova, D. Damgaliev, M. Kostova, “adsorption separation of ethanol - water liquid mixtures by natural clinoptilolite” Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy (2009)
- [9] Mario Llano-Restrepo, Martín A. Mosquera, “Accurate correlation, thermochemistry, and structural interpretation of equilibrium adsorption isotherms of water vapor in zeolite 3A by means of a generalized statistical thermodynamic adsorption model” Elsevier(2009)
- [10] P. Pruksathorn & co. , “Production of Pure Ethanol from Azeotropic Solution by Pressure Swing Adsorption” American J. of Engineering and Applied Sciences (2009)
- [11] Marian Simo, Siddharth Sivashanmugam, Christopher J. Brown,† and Vladimir Hlavacek, “Adsorption/Desorption of Water and Ethanol on 3A Zeolite in Near-Adiabatic Fixed Bed” Ind. Eng. Chem. Res. (2009)
- [12] Yanhong Wang, Chunmei Gong, Jinsheng Sun, Hong Gao, Shuai Zheng, Shimin Xu, “Separation of ethanol/water azeotrope using compound starch-based adsorbents” Bioresource Technology (2010)
- [13] Zhang, L.-Y., Wei, G.-T., Tong, Z.-F., Chen, L., Ou, R.-K., “Technological situation of fuel alcohol production from sweet potato and improvement of its dehydration technology in China” Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry Volume 30, Issue 2, February (2010)
- [14] Chieko Fujino, “heat and mass transfer in the non-isothermal fixed bed adsorption column” www.google.com



Abstract:

Adsorption of water from ethanol-water mixture is modeled under non-isothermal transient conditions. The model can be used to study effect of different parameters such as equilibrium isotherm, adsorption vessel geometry, and mass transfer and heat transfer coefficients on operational efficiency. Four different optimization algorithms are coupled with the model in order to determine constants of equilibrium isotherms and heat of adsorption using experimental data. Validity of model outputs is investigated based on logical tests. Concentration and temperature profiles as model outputs are used as input data to optimization algorithms to study performance of these algorithms in estimating constants of equilibrium isotherms and heat of adsorption. Estimations proved to be in good agreement with data used in model to generate required input profiles regardless of errors in initial guesses.