

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ POLSKIEJ AKADEMII NAUK



ZESZYT NR 22

Gliwice 2018

**Instytut Inżynierii Chemicznej
Polskiej Akademii Nauk**

**PRACE NAUKOWE
INSTYTUTU INŻYNIERII CHEMICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Zeszyt 22

Gliwice 2018

Rada Redakcyjna

**Krzysztof Warmuziński, Julita Mrowiec-Białoń,
Adam Rotkegel, Mieczysław Jaroszyński**

Redaktor

Grażyna Bartelmus

Sekretarz Redakcji

Bożena Janus

Copyright © by Instytut Inżynierii Chemicznej PAN
Gliwice 2018

PL ISSN 1509-0760

Nakład: 100 egz. Ark. wyd. 6,3

Druk i oprawa:
Agencja Wydawnicza „ARGI” s.c.
50-542 Wrocław, ul. Żegiestowska 11
tel./fax (071) 78 99 218
argi@wr.home.pl

SPIS TREŚCI

1. Andrzej Burghardt
Kapilarny model procesu biochemicznego w reaktorze trójfazowym 5
2. Andrzej Noworyta, Maciej Wajsprych
Reaktor wielofunkcyjny - przełom czy ciekawostka w obszarze inżynierii reaktorów chemicznych?.....21
3. Mateusz Prończuk, Katarzyna Bizon, Bolesław Tabiś
Doświadczalne wyznaczanie współczynników dyspersji wzdłużnej w hybrydowym aparacie fluidyzacyjnym airlift.....31
4. Szymon Skoneczny
Wpływ modelu zrywania biofilmu na właściwości stacjonarne trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego.....41
5. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Aleksandra Janusz-Cygan, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys
Teoretyczna analiza zatężania metanu w powietrzu wentylacyjnym kopalń w procesach adsorpcji zmiennociśnieniowej i membranowym.....53
6. Wojciech Macek, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Katarzyna Sintera, Mateusz Korpyś, Bogusz Stępak, Andrzej Kołodziej
Struktura wewnętrzna pian RVC.....69
7. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Badania separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach ciekłych impregnowanych cieczą jonową.....77
8. Maria Kulawska, Wiesław Organek
Badania nad zastosowaniem enzymów jako katalizatorów w syntezie estrów oktylowych kwasów tłuszczowych o średniej długości łańcucha węglowego.....89

CONTENTS

1. Andrzej Burghardt
Capillary model of the biochemical process in three-phase reactor.....5
2. Andrzej Noworyta, Maciej Wajsprych
Multifunctional reactors - turning-point or curiosity in chemical reaction engineering ?.....21
3. Mateusz Prończuk, Katarzyna Bizon, Bolesław Tabiś
Experimental determination of the axial dispersion coefficients in the hybrid fluidized bed airlift apparatus.....31
4. Szymon Skoneczny
The influence of biofilm detachment model on steady-state properties of a three-phase fluidized-bed bioreactor.....41
5. Marek Tańczyk, Manfred Jaschik, Krzysztof Warmuziński, Aleksandra Janusz-Cygan, Jolanta Jaschik, Artur Wojdyła, Elżbieta Sołtys
Theoretical analysis of the enrichment of methane in ventilation air by pressure swing adsorption and membrane separation.....53
6. Wojciech Macek, Anna Gancarczyk, Marzena Iwaniszyn, Katarzyna Sintera, Mateusz Korpyś, Bogusz Stępak, Andrzej Kołodziej
Inner structure of the RVC foam.....69
7. Adam Rotkegel, Zenon Ziobrowski
Carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic liquid membranes impregnated with ionic liquid.....77
8. Maria Kulawska, Wiesław Organek
Investigations on the application of enzymes in the synthesis of octyl esters of medium-chain fatty acids.....89

ANDRZEJ BURGHARDT

KAPILARNY MODEL PROCESU BIOCHEMICZNEGO W REAKTORZE TRÓJFAZOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

W modelu kapilarnym losowo upakowane wypełnienie złoża modelowane jest jako zbiór równoległych, prostych rurek o wymiarach w zakresie milimetrów. Dla takiej geometrii złoża wyprowadzono bilanse pędu faz płynnych (gaz, ciecz) uzyskując w wyniku ich rozwiązania profile prędkości, a na ich podstawie zależność określającą grubość filmu grawitacyjnie spływającej cieczy jako funkcję zmiennych procesu i w konsekwencji efektywną porowatość i specyficzną powierzchnię właściwą złoża. Wielkości te są nieodzowne w bilansach masy reagentów. Zbiór cząstkowych równań różniczkowych stanowiący bilanse reagentów w fazach określa stężenia tych składników i w rezultacie efektywność biodegradacji zanieczyszczenia gazu. W równaniach tych transport masy reagentów między fazami realizowany jest jedynie na drodze dyfuzji, co jest uzasadnione założonym laminarnym przepływem faz.

Słowa kluczowe: proces biochemiczny, reaktor trójfazowy, dyfuzyjny transport masy, przepływ laminarny

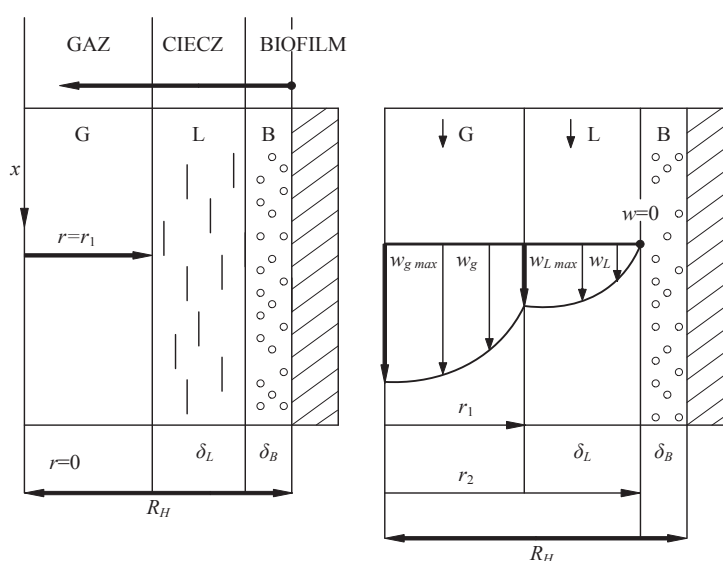
In the capillary model randomly packed bed of the reactor is modeled as a set of parallel, straight capillary tubes, with dimensions in the range of millimeters. For such a geometry of the bed momentum balances of the fluid phases (gas and liquid) have been derived forming the basis for the estimation of velocity profiles and in consequence to determine the relationship between the film thickness of the gravitationally drained downward liquid and the process variables. This quantity was subsequently used in the evaluation of the effective porosity and specific surface area of the packing, parameters necessary in the balances of reagents. The set of partial differential equations constituting the mass balances of reagents in the phases determines the concentration profiles of these components and as a final result the biodegradation efficiency of the pollutant. The mass transport between the phases is realized only as a diffusional flux which is justified by the assumption of a laminar flow of the phases.

Keywords: biochemical process, three-phase reactor, diffusional flux, laminar flow

1. WPROWADZENIE

Przegląd literatury przedstawiającej modele matematyczne reaktorów biochemicznych pozwala na wyodrębnienie dwóch grup, które stosują różne metody sformułowania modelu.

Są to: grupa reaktorów o uśrednionych makroskopowo fazach i tłokowym przepływie faz płynnych [1-10] oraz mniej liczna grupa reaktorów mikroskopowych [11-15] zwana również kapilarnymi. W grupie modeli kapilarnych losowo upakowane wypełnienie złoża przedstawione jest jako zbiór prostych, równoległych rurek kapilarnych o wymiarach w zakresie milimetrów i o powierzchni wewnętrznej pokrytej biofilmem, po którym sphywa grawitacyjnie płyn kontaktując się z fazą gazową. Rys. 1. ilustruje rozkład faz w kapilarze z zaznaczeniem grubości biofilmu δ_B i grubości spływającej cieczy δ_L jak i stosowany w obliczeniach układ współrzędnych.



Rys. 1. Rozkład faz oraz profile prędkości faz płynnych w kapilarze
Fig. 1. Distribution of phases and velocity profiles of fluid phases in the capillary

Założono laminarny przepływ obydwu faz, natomiast transport masy składników między fazami realizowany jest na drodze dyfuzji. Założenia te są uzasadnione małymi wymiarami średnic kapilar i stosunkowo niskimi natężeniami przepływu płynów stosowanymi w bioreaktorach. W immobilizowanym biofilmie, traktowanym jako płyta płaska, ma miejsce dyfuzja oraz reakcja biochemiczna.

Opracowany model matematyczny składa się z dwóch części: części hydrodynamicznej, w ramach której w oparciu o wyprowadzone profile prędkości płynów wyznaczane są parametry konieczne dla rozwiązania bilansów masy składników reakcji biochemicznej oraz układu równań definiujących zmiany stężeń reagentów w reaktorze.

2. HYDRODYNAMIKA PROCESU

Promień hydrauliczny kapilary wyznaczany jest w oparciu o parametry charakteryzujące złożę, to jest porowatość złoża ε_0 i jego powierzchnię właściwą a_0 .

$$R_H = \frac{2\varepsilon_0}{a_0} \quad (1)$$

Bilans pędu dla obszaru zajmowanego przez gaz ($0 \leq r \leq r_1$) przedstawia się następująco:

$$\mu_g \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw_g}{dr} \right) \right] = \frac{dP_g}{dx} \quad (2)$$

o warunkach brzegowych:

$$r = 0 \quad \frac{dw_g}{dr} = 0 \quad (3)$$

$$r = r_1 \quad \mu_g \frac{dw_g}{dr} = \mu_L \frac{dw_L}{dr} \quad (4)$$

$$\text{oraz} \quad w_g = w_L \quad (5)$$

Bilans pędu dla cieczy ($r_1 \leq r \leq r_2$) jest:

$$\mu_L \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw_L}{dr} \right) \right] = -\rho_L \tilde{g} + \frac{dP_L}{dx} \quad (6)$$

i warunkach brzegowych:

$$r = r_1 \quad \mu_g \frac{dw_g}{dr} = \mu_L \frac{dw_L}{dr} \quad (7)$$

$$w_g = w_L \quad (8)$$

$$r = r_2 \quad w_L = 0 \quad (9)$$

Rozwiązanie obydwu równań różniczkowych (2) i (6) przy wykorzystaniu warunków brzegowych (3) - (5) i (7) - (9) prowadzi do następujących profili prędkości:

$$w_g = \frac{1}{4\mu_g} \frac{dP_g}{dx} (r^2 - r_1^2) + \frac{1}{4\mu_L} \left(\frac{dP_L}{dx} - \rho_L \tilde{g} \right) (r_1^2 - r_2^2) + \frac{r_1^2}{2\mu_L} \left(\frac{dP_g}{dx} - \frac{dP_L}{dx} + \rho_L \tilde{g} \right) \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (10)$$

$$w_L = \frac{1}{4\mu_L} \left(\frac{dP_L}{dx} - \rho_L \tilde{g} \right) (r^2 - r_2^2) + \frac{r_1^2}{2\mu_L} \left(\frac{dP_g}{dx} - \frac{dP_L}{dx} + \rho_L \tilde{g} \right) \ln \frac{r}{r_2} \quad (11)$$

Gradient ciśnienia cieczy odnoszony jest do gradientu ciśnienia gazu za pomocą równania Younga-Laplace'a:

$$\frac{dP_L}{dx} = \frac{dP_g}{dx} - \frac{dP_C}{dx} \quad (12)$$

przy czym

$$P_C = \frac{\sigma_L}{R} = \frac{\sigma_L}{r_1} \quad (13)$$

gdzie σ_L to napięcie powierzchniowe, a R to promień krzywizny powierzchni kontaktu gaz ciecz.

Gradient ciśnienia kapilarnego wynosi więc:

$$\frac{dP_C}{dx} = -\frac{\sigma_L}{r_1^2} \frac{dr_1}{dx} \quad (14)$$

Zakładane jest zazwyczaj, że promień krzywizny r_1 nie zmienia się wzdłuż długości wypełnienia, a zatem:

$$\frac{dP_C}{dx} = 0 \quad (15)$$

czyli

$$\frac{dP_L}{dx} = \frac{dP_g}{dx} \quad (16)$$

Po wstawieniu powyższych zależności do równań (10) i (11) otrzymujemy ostatecznie:

$$w_g = \frac{1}{4\mu_g} \frac{dP_g}{dx} (r^2 - r_1^2) + \frac{1}{4\mu_L} \left(\frac{dP_g}{dx} - \rho_L \tilde{g} \right) (r^2 - r_2^2) + \frac{r_1^2}{2\mu_L} (\rho_L \tilde{g}) \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (17)$$

$$w_L = \frac{1}{4\mu_L} \left(\frac{dP_g}{dx} - \rho_L \tilde{g} \right) (r^2 - r_2^2) + \frac{r_1^2}{2\mu_L} (\rho_L \tilde{g}) \ln \frac{r}{r_2} \quad (18)$$

Konieczna w obliczeniach bilansów masowych składników grubość filmu cieczy dana jest zależnością:

$$\delta_L = r_2 - r_1 \quad (19)$$

gdzie

$$r_2 = R_H - \delta_B \quad (20)$$

a δ_B to grubość biofilmu wyznaczana zazwyczaj eksperymentalnie lub w trakcie obliczeń bilansów masy. Natomiast promień r_1 należy wyznaczyć z zależności (17) i (18) w wyniku porównania ze stosowanymi w eksperymentach natężeniami przepływu gazu i cieczy V_g^* i V_L^* odnosząc je do pojedynczej kapilary:

$$V_g^k = \frac{V_g^*}{n_K}; \quad V_L^k = \frac{V_L^*}{n_K} \quad (21)$$

gdzie n_K – to liczba kapilar w złożu:

$$n_K = \frac{\varepsilon R_R^2}{R_H^2} \quad (22)$$

a R_R – to promień reaktora, R_H – promień kapilary. W celu porównania wymienionych wielkości konieczne jest obliczenie objętościowego natężenia przepływu gazu i cieczy w wyniku scałkowania równań (17) i (18) po przekroju kapilary:

$$V_g^k = 2\pi \int_0^{r_1} w_g r dr \quad (23)$$

$$V_L^k = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} w_L r dr \quad (24)$$

Przedstawiona powyżej procedura wyznaczania promienia r_2 , a w konsekwencji grubości filmu δ_L , jest nieco skomplikowana i uciążliwa, a przede wszystkim nie prowadzi do bezpośredniej zależności grubości filmu cieczy od zmiennych i parametrów procesu. Dlatego też zdecydowano wprowadzić do równań bilansów pędu faz pewne uproszczenia, które zmieniając minimalnie ich dokładność obliczeń oferują bezpośrednią zależność definiującą grubość filmu cieczy.

Przekształćmy zatem warunek brzegowy (4) do postaci:

$$\frac{dw_L}{dr} = \frac{\mu_g}{\mu_L} \frac{dw_g}{dr} \quad (25)$$

Ponieważ lepkość cieczy jest 10^2 razy większa od lepkości gazu, z równania (25) wynika, że $\frac{dw_L}{dr} \cong 0$ czyli $w_L = w_{Lmax}$ profilu prędkości cieczy. Oznacza to, że ciecz wywiera znaczną siłę ciągnienia (napięcie ścinające) na gaz. Warunek brzegowy (4) uproszczono zatem do postaci:

$$r = r_1 \quad w_g = w_{Lmax} \quad (26)$$

uzyskując w wyniku rozwiązania równania bilansu pędu gazu (2) następujący profil prędkości gazu w kapilarze:

$$w_g = \frac{1}{4\mu_g} \frac{dP_g}{dx} (r^2 - r_1^2) + w_{L,max} \quad (27)$$

Stąd maksymalna prędkość gazu w osi kapilary wynosi:

$$r = 0 \quad w_g = \frac{1}{4\mu_g} \left(-\frac{dP_g}{dx} \right) r_1^2 + w_{L,max} \quad (28)$$

a prędkość średnia płynu:

$$\bar{w}_g = \frac{1}{\mu_g} \left(-\frac{dP_g}{dx} \right) r_1^2 + w_{L,max} \quad (29)$$

Ze wzorów tych jak również z zależności (17) i (18) wynika, że gaz jest ciągniony przez ciecz.

Wstępne oszacowania grubości filmu δ_L wykazały, iż powoduje ona nieznaczną różnicę między promieniami r_1 i r_2 , co pozwala na uproszczenie przez r w równaniu (6), otrzymując w ten sposób równanie dla płyty płaskiej.

Ponadto, z badań eksperymentalnych wynika, iż:

$$\rho_L \tilde{g} \left\langle -\frac{dP_L}{dx} \right\rangle \quad (30)$$

co w efekcie prowadzi do następującego bilansu pędu dla cieczy:

$$\mu_L \frac{d^2 w_L}{dr^2} = -\rho_L \tilde{g} \quad (31)$$

o warunkach brzegowych:

$$r = r_1 \quad \frac{dw_L}{dr} = 0 \quad (32)$$

$$r = r_2 \quad w_L = 0 \quad (33)$$

Aby ułatwić całkowanie równania (31) przesunięto układ współrzędnych tak, aby w punkcie $r = r_1$ nowa współrzędna $\zeta = 0$

$$\zeta = r - (R_H - \delta_L - \delta_B) \quad (34)$$

otrzymując równanie (31) dla nowej współrzędnej:

$$\frac{d^2 w_L}{d\zeta^2} = -\frac{\rho_L \tilde{g}}{\mu_L} \quad (35)$$

o warunkach brzegowych:

$$\zeta = 0 \quad \frac{dw_L}{dr} = 0 \quad (36)$$

$$\zeta = \delta_L \quad w_L = 0 \quad (37)$$

otrzymując po scałkowaniu profil prędkości fazy ciekłej:

$$w_L = \frac{\rho_L \tilde{g}}{2\mu_L} \delta_L^2 \left[1 - \left(\frac{\zeta}{\delta_L} \right)^2 \right] \quad (38)$$

Maksymalna prędkość dla $\zeta = 0$ jest:

$$w_{Lmax} = \frac{\rho_L \tilde{g}}{2\mu_L} \delta_L^2 \quad (39)$$

a średnia prędkość fazy ciekłej:

$$\bar{w}_L = \frac{\rho_L \tilde{g}}{3\mu_L} \delta_L^2 \quad (40)$$

Z porównania obliczonej wartości prędkości średniej (40) z wartością prędkości średniej stosowaną w eksperymentach można wyznaczyć grubość filmu δ_L .

Średnia prędkość eksperymentalna wynosi:

$$\bar{w}_{Lex} = \frac{V_L^*}{f a_0 \delta_L} \quad (41)$$

gdzie f – to przekrój kolumny, a_0 – powierzchnia właściwa wypełnienia, a V_L^* natężenie przepływu cieczy stosowane w eksperymentach, czyli:

$$\frac{V_L^*}{f a_0 \delta_L} = \frac{\rho_L \tilde{g}}{3\mu_L} \delta_L^2 \quad (42)$$

stąd

$$\delta_L = \left[\frac{3V_L^* \mu_L}{f a_0 \rho_L \tilde{g}} \right]^{1/3} \quad (43)$$

3. BILANSE MASY SKŁADNIKÓW REAKCJI BIOCHEMICZNEJ

Faza gazowa ($0 \leq r \leq r_1$)

$$w_g \frac{\partial C_{ig}}{\partial x} = D_{ig} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{ig}}{\partial r} \right) \quad i = \text{VOC/O}_2 \quad (44)$$

o warunkach brzegowych:

$$x = 0 \quad C_{ig}(r,0) = C_{ig}^0 \quad (45)$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial C_{ig}}{\partial r} = 0 \quad (46)$$

$$r = r_1 \quad C_{ig} = m_i C_{iL} \quad (47)$$

$$D_{ig} \frac{\partial C_{ig}}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = D_{iL} \frac{\partial C_{iL}}{\partial r} \Big|_{r=r_1} \quad (48)$$

Faza ciekła ($r_1 \leq r \leq r_2$)

$$w_L \frac{\partial C_{iL}}{\partial x} = D_{iL} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{iL}}{\partial r} \right) \quad (49)$$

o warunkach brzegowych:

$$x = 0 \quad C_{iL}(r,0) = C_{iL}(r,H) \quad (50)$$

$$r = r_2 \quad C_{iL} = C_{iB} \quad (51)$$

$$D_{iL} \frac{\partial C_{iL}}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = D_{iB} \frac{\partial C_{iB}}{\partial r} \Big|_{r=r_2} \quad (52)$$

Biofilm ($r_2 \leq r \leq R_H$)

$$D_{iB} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{iB}}{\partial r} \right) = \frac{X_B \mu_m}{Y_{Bi}} \frac{C_{vB}}{K_v + C_{vB}} \frac{C_{OB}}{K_O + C_{OB}} \quad (53)$$

Ponieważ grubość biofilmu stanowi mniej niż 1% promienia hydraulicznego R_H , proces w biofilmie można traktować jak w płycie płaskiej. Zatem:

$$D_{iB} \frac{\partial^2 C_{iB}}{\partial r^2} = \frac{X_B \mu_m}{Y_{Bi}} \frac{C_{vB}}{K_v + C_{vB}} \frac{C_{OB}}{K_O + C_{OB}} \quad (54)$$

o warunkach brzegowych:

$$r = r_2 \quad C_{iL} = C_{iB} \quad (55)$$

$$D_{iL} \frac{\partial C_{iL}}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = D_{iB} \frac{\partial C_{iB}}{\partial r} \Big|_{r=r_2} \quad (56)$$

$$r = R_H \quad \frac{\partial C_{iB}}{\partial r} = 0 \quad (57)$$

Wprowadzono następujące zmienne bezwymiarowe:

$$\bar{C}_{ig} = \frac{C_{ig}}{C_{ig}^0}; \quad \bar{C}_{iL} = \frac{C_{iL} m_i}{C_{ig}^0}; \quad \bar{C}_{iB} = \frac{C_{iB} m_i}{C_{ig}^0} \quad (58)$$

oraz

$$z = \frac{x}{H}; \quad r^* = \frac{r}{R_H}; \quad r_1^* = \frac{r_1}{R_H}; \quad r_2^* = \frac{r_2}{R_H} \quad (59)$$

a dla biofilmu:

$$\Theta = \frac{r - r_2}{R_H - r_2} = \frac{r^* - r_2^*}{1 - r_2^*} = \frac{r - r_2}{\delta_B} \quad (60)$$

otrzymując równania bilansowe w następującej postaci:

Faza gazowa ($0 \leq r^* \leq r_1^*$)

$$\frac{\partial \bar{C}_{ig}}{\partial z} = \frac{1}{Pe_g} \left(\frac{H}{R_H} \right) \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial \bar{C}_{ig}}{\partial r^*} \right) \quad (61)$$

gdzie $Pe_g = \frac{w_g R_H}{D_{ig}}$ liczba Pecleta gazu (62)

o warunkach brzegowych:

$$z = 0 \quad \bar{C}_{ig} = 1 \quad (63)$$

$$r^* = 0 \quad \frac{\partial \bar{C}_{ig}}{\partial r^*} = 0 \quad (64)$$

$$r^* = r_1^* \quad \bar{C}_{ig} = \bar{C}_{iL} \quad (65)$$

$$D_{ig} \frac{\partial \bar{C}_{ig}}{\partial r^*} \Big/_{r^*=r_1^*} = \frac{D_{iL}}{m_i} \frac{\partial \bar{C}_{iL}}{\partial r^*} \Big/_{r^*=r_1^*} \quad (66)$$

Faza ciekła ($r_1^* \leq r \leq r_2^*$)

$$\frac{\partial \bar{C}_{iL}}{\partial z} = \frac{1}{Pe_L} \left(\frac{H}{R_H} \right) \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial \bar{C}_{iL}}{\partial r^*} \right) \quad (67)$$

gdzie $Pe_L = \frac{w_L R_H}{D_{iL}}$ liczba Pecleta cieczy (68)

o warunkach brzegowych:

$$z=0 \quad \bar{C}_{iL}(r,0) = \bar{C}_{iL}(r,H) \quad (69)$$

$$r=r_2^* \quad \bar{C}_{iL} = \bar{C}_{iB} \quad (70)$$

$$D_{iL} \frac{\partial \bar{C}_{iL}}{\partial r^*} \Big/_{r=r_2^*} = D_{iB} \frac{\partial \bar{C}_{iB}}{\partial r^*} \Big/_{r=r_2^*} \quad (71)$$

Biofilm ($r_2^* \leq r^* \leq 1$)

$$\frac{\partial \bar{C}_{iB}}{\partial \Theta^2} = \Phi_i^2 \frac{\bar{C}_{vB}}{K_v^* + \bar{C}_{vB}} \frac{\bar{C}_{OB}}{K_O^* + \bar{C}_{OB}} \quad i = v, O \quad (72)$$

o warunkach brzegowych:

$$\Theta=0 \quad \bar{C}_{iL} = \bar{C}_{iB} \quad (73)$$

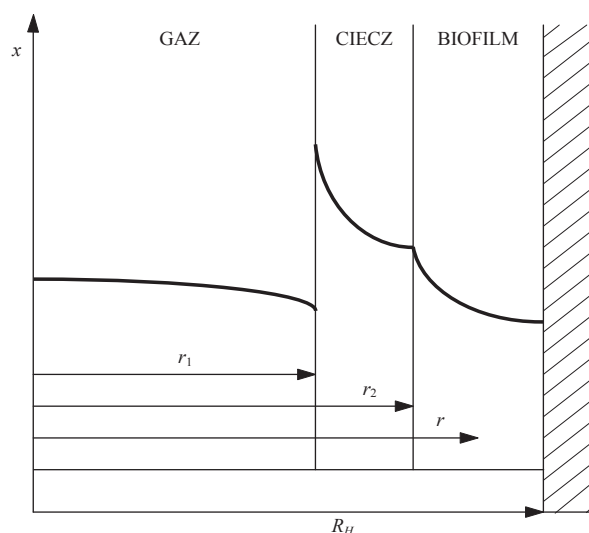
$$\Theta=1 \quad \frac{d\bar{C}_{iB}}{d\Theta} = 0 \quad (74)$$

gdzie $\Phi_i^2 = \delta_B^2 \frac{X_B \mu_m m_i}{Y_{Bi} C_{ig}^0}$ (75)

$$K_v^* = \frac{K_v m_v}{C_{vg}^0}; \quad K_O^* = \frac{K_O m_O}{C_{Og}^0} \quad (76)$$

Wprowadzenie zmiennej niezależnej Θ do równania różniczkowego (54) opisującego proces dyfuzji i reakcji chemicznej w biofilmie spowodowało przekształcenie warunku brzegowego (56) do postaci:

$$D_{iL} \frac{\partial \bar{C}_{iL}}{\partial r^*} \Big|_{r=r_2^*} = D_{iB} \frac{1}{1-r_2^*} \frac{\partial C_{iB}}{\partial \Theta} \Big|_{\Theta=0} \quad (77)$$



Rys. 2. Profile stężeń reagentów w fazach
Fig. 2. Concentration profiles of reagents in the phases

WNIOSKI

Zasadnicza różnica między modelem makroskopowym a kapilarnym trójfazowego reaktora biochemicznego polega na różnym ilościowym opisie zjawisk transportu masy między fazami gazową, ciekłą i biofilmem.

W modelu makroskopowym transport masy między fazami definiowany jest jako strumień masy, wyrażony przez współczynnik przenikania masy i koncentracyjną siłę napędową między fazami. Współczynniki przenikania masy muszą być wyznaczone eksperymentalnie dla różnych geometrii złoża i właściwości fizykochemicznych badanego układu. Uzyskane eksperymentalnie korelacje opisują zazwyczaj proces transportu masy globalnie z włączoną do nich zmiennością zawieszenia cieczy w złożu, które wpływa na wartość efektywnej porowatości i specyficznej powierzchni złoża. Stąd wyniki eksperymentów charakteryzują się dość dużym rozrzutem tych wartości ($\pm 20\%$), co niekorzystnie wpływa na dokładność całego modelu biodegradacji w reaktorze.

W modelu kapilarnym założono, iż transport masy między fazami odbywa się jedynie na drodze dyfuzji reagentów prostopadle do osi kapilary, eliminując w ten sposób konieczność eksperymentalnego wyznaczania korelacji współczynników przenikania masy. Założenia te są uzasadnione małymi wymiarami promieni kapilar (10^{-3} m) oraz niezmiernie cienkim filmem cieczy i biofilmem (10^{-5} m), jak i porównywalnie niskimi natężeniami przepływu faz płynnych. Prowadzi to do prostszego ujęcia zjawisk transportu między fazami, a w oparciu o obliczenia hydrodynamiczne do wyprowadzenia zależności określającej grubość filmu cieczy jako funkcję zmiennych procesu, a stąd efektywnej porowatości złoża i efektywnej specyficznej powierzchni złoża.

Uproszczenie ujęcia transportu masy w modelu kapilarnym wymaga jednak bardziej złożonej procedury numerycznego całkowania równań modelowych, jako układu równań różniczkowych cząstkowych o dwu wymiarach.

OZNACZENIA – SYMBOLS

a_0	– powierzchnia właściwa wypełnienia, m^{-1} specific surface area of packing
C_{ik}	– koncentracja składnika i w fazie k , $g\ m^{-3}$ concentration of i component in k phase
D_{ik}	– współczynnik dyfuzji składnika i w fazie k , $m^2\ s^{-1}$ diffusivity of i component in k phase
\tilde{g}	– przyspieszenie grawitacyjne, $m\ s^{-2}$ gravitational acceleration
H	– wysokość złoża, m height of the bed
K_i	– stała półnasylenia, $g\ m^{-3}$ half saturation constant
m_i	– współczynnik podziału partition coefficient
n_K	– liczba kapilar w złożu capillary number in the bed
P_C	– ciśnienie kapilarne, Pa capillary pressure
Pe_k	– liczba Pecleta fazy k (g, L) Peclet number of phase k (g, L)
P_k	– ciśnienie fazy k (g, L), Pa pressure of k (g, L) phase
r	– współrzędna radialna prostopadła do osi złoża, m radial coordinate perpendicular to bed axis
R	– promień powierzchni kontaktu gaz-ciecz w rurce kapilarnej, m radius at the interface of gas-liquid in the capillary tube,
R_H	– promień hydrauliczny kapilary, m hydraulic radius of capillary
R_R	– promień reaktora, m reactor radius

V_k^*	– natężenie przepływu fazy k (g, L), $m^3 s^{-1}$ flow rate of k (g, L) phase
w_k	– prędkość fazy k (g, L), $m s^{-1}$ velocity of phase k (g, L)
X_B	– gęstość biomasy, $g dm^{-3}$ biomass density
X	– współrzędna wzdłuż osi złoża, m coordinate along the bed axis
Y_{Bi}	– współczynnik wydajności biomasy, $g_B g_i^{-1}$ biomass yield coefficient

LITERY GRECKIE – GREEK LETTERS

δ_B	– grubość filmu biomasy, m biofilm thickness
δ_L	– grubość filmu cieczy, m liquid film thickness
ε_0	– porowatość złoża bed porosity
ζ	– współrzędna w filmie cieczy, m coordinate in the liquid film
Φ	– moduł Thielego Thiele modulus
σ_L	– napięcie powierzchniowe, $N m^{-1}$ surface tension
μ_k	– lepkość fazy k (g, L), $Pa s$ viscosity of k (g, L) phase
μ_m	– maksimum specyficznej szybkości wzrostu, s^{-1} maximum of specific growth rate

INDEKSY DOLNE – SUBSCRIPTS

B	– biomasa biomass
g	– gaz gas
i	– składnik (VOC, O_2) component (VOC, O_2)
k	– określa fazę (g, L, B) denotes phase (g, L, B)
L	– ciecz liquid

INDEKSY GÓRNE – SUPERSCRIPTS

0	– określa wartość wlotową do reaktora denotes inlet value to the reactor
-----	---

ZMIENNE BEZWYMIAROWE – DIMENSIONLESS VARIABLES

$\bar{C}_{ig} = \frac{C_{ig}}{C_{ig}^0}$	– bezwymiarowa koncentracja składnika w fazie gazowej dimensionless concentration of component in the gas-phase
$\bar{C}_{iL} = \frac{C_{iL}m_i}{C_{ig}^0}$	– bezwymiarowa koncentracja składnika w fazie ciekłej dimensionless concentration of component in the liquid phase
$\bar{C}_{iB} = \frac{C_{iB}m_i}{C_{ig}^0}$	– bezwymiarowa koncentracja składnika w biofilmie dimensionless concentration of component in the biofilm
$z = \frac{x}{H}, \quad r^* = \frac{r}{R_H}, \quad \Theta = \frac{r-r_2}{R_H-r_2}$	– bezwymiarowe współrzędne w złożu i biofilmie dimensionless concentration of component in the bed and in the biofilm

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1]. Diks R.M.M., Ottengraf S.P.P., 1991. Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. Part I. *Bioprocess Eng.*, 6, 93-99. DOI: 10.1007/BF00369249.
- [2]. Diks R.M.M., Ottengraf S.P.P., 1991. Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter. Part II. *Bioprocess Eng.*, 6, 131-140. DOI: 10.1007/BF00369249.
- [3]. Hekmat D., Vortmeyer D., 1994. Modelling of biodegradation processes in trickle-bed bioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, 49, 4327-4345. DOI: 10.1016/S0009-2509(05)80025-9.
- [4]. Mpanis C.J., Baltzis B.C., 1998. An experimental and modeling study on the removal of monochlorobenzene vapor in biotrickling filters. *Biotechnol. Bioeng.*, 59, 328-343. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290(19980805)59:3<328::AID-BIT9>3.0.CO;2-D.
- [5]. Baltzis B.C., Mpanis C.J., Bhattacharya S., 2001. Modeling of the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnol. Bioeng.*, 72, 389-401. DOI: 10.1002/1097-0290(20000220)72:4<389::AID-BIT1001>3.0.CO;2-#.
- [6]. Iliuta I., Larachi F., 2004. Biomass accumulation and clogging in trickle-bed bioreactors. *AIChE J.*, 50, 2541-2551. DOI: 10.1002/aic.10201.
- [7]. Iliuta I., Iliuta M.C., Larachi F., 2005. Hydrodynamics modeling of bioclogging in waste gas treating trickle-bed bioreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5044-5052. DOI: 10.1021/ie049635n.
- [8]. Iliuta I., Larachi F., 2006. Dynamics of cells attachment, aggregation, growth and detachment in trickle-bed bioreactors. *Chem. Eng. Sci.*, 61, 4893-4908. DOI: 10.1016/j.ces.2006.03.042.
- [9]. Iliuta I., Larachi F., 2013. Dynamics of fines/bacterial cells accumulation in trickle-bed reactors/bioreactors–Multiscale modeling framework. *Comput. Math. Applic.*, 65, 1698-1718. DOI: 10.1016/j.camwa.2013.01.010.
- [10]. Gąszczak A., Bartelmus G., Burghardt A., Rotkegel M., Sarzyński R., 2018. Experiments and modelling of a biotrickling filter (BTF) for removal of styrene from airstreams. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 93, 2659-2670. DOI: 10.1002/jctb.5620.
- [11]. Alonso C., Suidan M.T., Byung R.K., Byung J.K., 1998. Dynamic mathematical model for the biodegradation of VOCs in biofilters: biomass accumulation study. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3118-3123. DOI: 10.1021/es9711021.

- [12]. Alonso C., Zhu X., Suidan M.T., Byung R.K., Byung J.K., 2001. Mathematical model of biofiltration of VOCs: Effect of nitrate concentration and backmixing. *J. Environ. Eng.*, 127, 655-664. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:7(655).
- [13]. Liao Q., Tian X., Chen R., Zhu X., 2008. Mathematical model for gas-liquid two-phase flow and biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC) in a trickling biofilter. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 51, 1780-1792. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.07.007.
- [14]. Liao Q., Tian X., Zhu X., Chen R., Wang Y.Z., 2008. Measurement and modeling of heat generation in trickling biofilter for biodegradation of a low concentration volatile organic compound (VOC). *Chem. Eng. J.*, 140, 221-234. DOI: 10.1016/j.cej.2007.09.043.
- [15]. Lu C., Chang K., Hsu S., 2004. A model for treating isopropyl alcohol and acetone mixture in a trickle-bed air biofilter. *Process Biochem.*, 39, 1849-1858. DOI:10.1016/j.procbio.2003.09.019.

ANDRZEJ BURGHARDT

CAPILLARY MODEL OF THE BIOCHEMICAL PROCESS IN THREE-PHASE REACTOR

The review of literature presenting mathematical models of biochemical reaction process (TBB) allows us to separate two groups which apply different formulation methods of the model. These are: the group of averaged macroscopic models [1-10] in which the plug flow of fluid phases is usually assumed and the group of microscopic models called also capillary models.

In the group of capillary models [11-15] the bed of TBB is represented as a set of straight, parallel capillary tubes with the radiuses in the range of several millimeters. The inner surface area of the tubes is covered with the biofilm along which the liquid is drained by the gravity and the gas flows in the central part of the tube.

Fig. 1. illustrates the distribution of phases in the capillary tube indicating the thickness of the liquid layer and the biofilm, as well as the coordinate system used in the computations. A laminar flow of the two phases has been assumed. The mass transfer between the phases is taking place only as a result of diffusional fluxes. The only convective flux generated by the fluid phases is parallel to the axis of the bed. These assumptions are justified by the small dimensions of the capillary tube (10^{-3} m) and very thin liquid layer and biofilm (10^{-5} m) as well as by low flow rates usually used in the TBB.

In the immobilized biofilm, treated as a flat plate, the diffusion and biochemical reaction is taking place.

The developed mathematical model consists of two parts: Process Hydrodynamics and Mass Balances of the Components of the Biochemical Reaction.

Basing on the momentum balances of the two phases (Eqs 2-9) the velocity profiles have been derived (Eqs 17, 18) which enable the determination of the parameter (δ_L) necessary in the mass balances of biochemical reaction components.

The concentration profiles of the reagents (VOC, O_2) in the phases are defined by the system of differential equations (18-33) of part two.

Received: 10.09.2018

Accepted: 24.10.2018

ANDRZEJ NOWORYTA, MACIEJ WAJSPRYCH

REAKTOR WIELOFUNKCYJNY - PRZEŁOM CZY CIEKAWOSTKA W OBSZARZE INŻYNIERII REAKTORÓW CHEMICZNYCH ?

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 53-700 Wrocław

W pracy przeanalizowano typowe przypadki reaktora wielofunkcyjnego. Wskazano na korzyści i trudności wynikające z zastosowania takiego rozwiązania procesowego, zaproponowano kryterium oceny i wyznaczono przypadki o największym potencjale aplikacyjnym.

Słowa kluczowe: reaktor wielofunkcyjny, integracja procesów

In the study, typical cases of multifunctional reactor were analyzed. Advantages and difficulties that eventuate from the process application and evaluation criteria with the most application potential cases were indicated.

Keywords: multifunctional reactors, processes integration

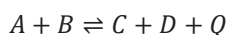
1. WPROWADZENIE

Narodzinami inżynierii chemicznej, jako dyscypliny naukowej, był podział ciągów technologicznych na fragmenty przebiegające wg analogicznych mechanizmów zwanych operacjami czy procesami jednostkowymi. Szczegółowe rozpoznanie mechanizmów zachodzących procesów i ich opis w postaci modeli matematycznych mocno osadzonych w fizykochemii danego zjawiska był typowym nurtem badań w zakresie inżynierii chemicznej w drugiej połowie XX wieku i przyczyniło się do największego jej rozkwitu. Sprzyjał temu rozwój komputerowych technik obliczeniowych. Można powiedzieć, że współczesna inżynieria chemiczna dysponuje wysoce specjalistycznymi narzędziami do rozwiązywania zagadnień z zakresu transportu pędu, ciepła i masy, do projektowania poszczególnych procesów i aparatów. Nie oznacza to bynajmniej, że zanika problematyka w tej dziedzinie. W końcu XX wieku pojawiła się tematyka procesów zintegrowanych. Rozumie się przez to szereg następujących po sobie procesów jednostkowych powiązanych w ten sposób, że parametry pracy jednego wpływają na parametry pracy drugiego. Analizując dany ciąg technologiczny nie sposób nie zauważyć, że właściwie wszystkie następujące po sobie procesy są ze sobą zintegrowane. O procesie zintegrowanym mówimy wówczas, jeśli powiązanie parametrów

wpływa istotnie na efektywność rozpatrywanej instalacji. Wpływ ten jest w wielu przypadkach wyraźny, stąd dużo prac badawczych dotyczy tego tematu. Warto tu zacytować opinię German Resaerch Fundation, cytowaną w pracach wielu badaczy, która w roku 2002 zagadnienia związane z integracją procesów uznała za najważniejszą tematykę badawczą inżynierii chemicznej początków XXI wieku [1].

2. WARUNKI INTEGRACJI PROCESÓW

W prezentowanym artykule rozpatrzona będzie integracja reakcji chemicznej z innym procesem jednostkowym. Działanie takie ma sens jedynie w przypadku, gdy w wyniku integracji uzyska się korzystniejsze wskaźniki technologiczno-ekonomiczne. Z punktu widzenia reakcji chemicznej próba integracji jest wskazana, w przypadku reakcji równowagowych o niskim stopniu konwersji w reaktorze klasycznym oraz reakcji z silnym efektem energetycznym.



Idea integracji jest od dawna znana, bazuje na wykorzystaniu reguły przekory Le Chateliera-Brauna. Parametrami, które determinują warunki integracji są temperatura oraz skład układu. W praktyce sprowadza się to do integracji reaktora z separatorem reagentów lub/oraz z wymiennikiem ciepła. Nie jest możliwe dla ogólnego przypadku sformułowanie kryterium, które określi efektywność integracji. Można jednak wyszczególnić typowe składniki, które wchodzić będą w skład takiego kryterium (Ψ) i których wartość można, co najmniej półilościowo, oszacować dla rozpatrywanego przypadku.

$$\Psi = \pm \Delta_{rea} \pm \Delta_{sep} \pm \Delta_Q \pm \Delta_{kom} \pm \Delta_{ryz} \pm \dots \Delta \quad (1)$$

W skład tego kryterium wchodzi głównie zmiana kosztów związana z:

- wielkością reaktora, masą katalizatora (Δ_{rea})
- wielkością separatora i kosztami ruchowymi z tym związanymi (Δ_{sep})
- wielkością wymiennika oraz kosztami wymienionego ciepła (Δ_Q)
- komplikacją układu wywołaną integracją, rozumianej jako ogół spraw związanych z projektowaniem, sterowaniem i prowadzeniem ruchu instalacji (Δ_{kom})
- ryzykiem projektowym (Δ_{ryz}).

Składniki te będą dyskutowane w dalszej części artykułu.

Najbardziej zaawansowana integracja ma miejsce w przypadku, gdy oba procesy zachodzą w jednym aparacie. Mamy wówczas do czynienia z aparatem wielofunkcyjnym, w rozpatrywanym przypadku reaktorem wielofunkcyjnym (RWF). Rodzi się pytanie czy każdy aparat wielofunkcyjny, w którym zachodzi reakcja chemiczna, jest reaktorem.

Z formalnego punktu widzenia wydaje się właściwym ograniczyć ten termin tylko do przypadków, gdy celem nadrzędnym jest zmiana składu jakościowego układu. Oznacza to, że np. kolumna, zastosowana w celu oczyszczenia strumienia gazu w procesie absorpcji z reakcją chemiczną nie jest reaktorem wielofunkcyjnym, mimo że do jej zaprojektowania niezbędna jest wiedza z zakresu inżynierii reakcji chemicznych.

Można dowieść, że człon Δ_{kom} będzie zawsze ujemny. Już na etapie projektowania reaktora wielofunkcyjnego wymagana jest dostępność do w pełni zweryfikowanych modeli matematycznych integrowanych procesów. Ponadto, ponieważ praktycznie każda integracja powoduje odejście od optymalnych parametrów obu procesów, konieczne jest wyznaczenie nowych, optymalnych warunków pracy. Literatura wskazuje na złożone problemy rachunkowe na tym etapie [1]. Skomplikowane są także zagadnienia związane ze sterowaniem pracą instalacji zintegrowanej.

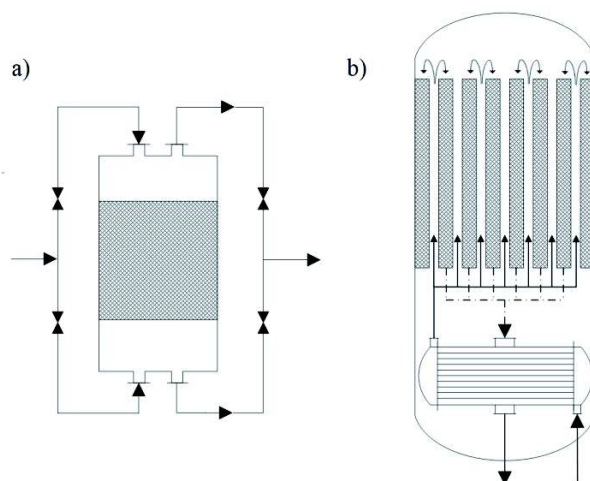
Również ujemny będzie człon związany z ryzykiem pracy instalacji zintegrowanej (Δ_{ryz}). Oznacza to, że dla uzasadnionej integracji suma trzech pierwszych członów równania (1) powinna być od tych wartości odpowiednio większa.

3. INTEGRACJA REAKCJI Z WYMIANĄ CIEPŁA

Historycznie uważa się, że pierwszym RWF był reaktor z adiabaticznym złożem katalizatora, z cyklicznym przełączaniem kierunku przepływu reagentów (rys.1a) [2]. Wykorzystuje on zakumulowane w złożu ciepło reakcji do bezprzeponowego ogrzania strumienia reagentów do temperatury inicjującej reakcję. Znalazł on zastosowanie m.in. do katalicznego spalania lotnych substancji organicznych w procesie oczyszczania powietrza. Oszczędza się na energii oraz wymiennikach ciepła. Reaktor ten pracuje w warunkach dynamicznych i do sterowania parametrami jego pracy konieczna jest dostępność dobrych modeli matematycznych zachodzących procesów. Mniej udane było zastosowanie tego reaktora do syntezy amoniaku i utleniania SO_2 i aplikacji tej zaniechano.

Ciekawym rozwiązaniem w tej grupie RWF jest adiabaticzny reaktor syntezy amoniaku typu TVA (rys.1b). W tym przypadku ciepło reakcji jest odbierane w sposób przeponowy, a reaktor pracuje w warunkach stacjonarnych. Chłodzenie złoża wpływa korzystnie na stan równowagi i mimo, że reakcja przebiega w niższej temperaturze, uzyskuje się z jednostki objętości katalizatora wyższy stopień przereagowania. Problemy aparaturowe oraz związane z regulacją parametrów pracy spowodowały, że wycofano się z aplikacji ciśnieniowych reaktorów z przeponowym chłodzeniem adiabaticznego złoża katalizatora.

Mimo bezsprzecznych korzyści, jakie dla stopnia konwersji reakcji równowagowej daje programowanie temperatury strefy reakcji nie ma zbyt wielu spektakularnych zastosowań RWF integrującego reakcję chemiczną z wymianą ciepła.



Rys.1. Schemat reaktora: a) rewersyjnego, b) syntezy amoniaku TVA
 Fig. 1. The scheme of a) reverse-flow reactor, b) ammonia synthesis TVA reactor

4. INTEGRACJA REAKCJI Z SEPARACJĄ REAGENTÓW

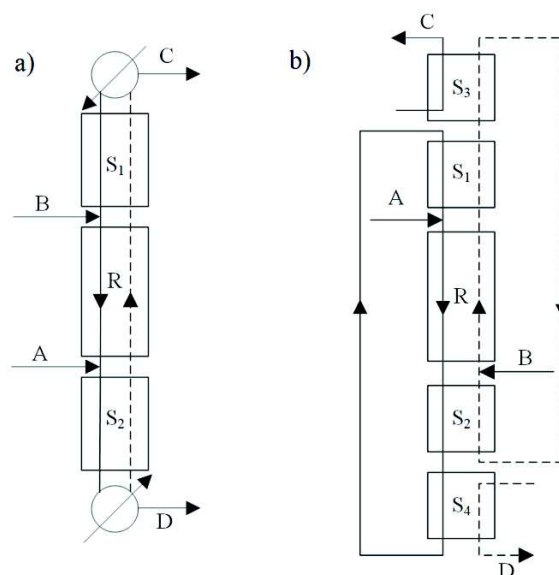
Podstawowym zastosowaniem reaktora wielofunkcyjnego jest układ, w którym zachodzi reakcja równowagowa, zwykle katalizowana, a w klasycznym reaktorze uzyskuje się niską wartość stopnia przereagowania. Przeanalizujmy jak zmieni się stan układu po zastosowaniu reaktora wielofunkcyjnego, separującego produkt reakcji. Praktycznie, przy projektowaniu RWF rozważa się cztery procesy separacji: destylację, ekstrakcję, adsorpcję (chromatografię) i filtrację membranową. Reaktor chromatograficzny jest bardzo specyficznym rozwiązaniem, wymaga przemieszczania fazy stałej i nie będzie tutaj rozpatrywany [1]. Z kolei filtracja membranowa nie daje możliwości frakcjonowania strumienia permeatu, co bardzo ogranicza jego zastosowanie [3-4]. Na rys. 2 przedstawiono ideę RWF dla katalizowanej reakcji wykorzystującej destylację (destylacja katalityczna) i ekstrakcję (ekstrakcja katalityczna).

Aby zastosować jeden z powyższych wariantów musi być spełniony stosunkowo ostry warunek dotyczący bądź temperatur wrzenia poszczególnych reagentów bądź wartości ich współczynników podziału.

$$T_w^C < T_w^A < T_w^B < T_w^D \quad (2)$$

$$P_A < P_B < P_D < P_C \quad (3)$$

Ze względu na konieczność reekstrakcji (separatory S3 i S4 na rys. 2b), aparatura do ekstrakcji katalitycznej jest zazwyczaj bardziej rozbudowana niż do destylacji katalitycznej [5].



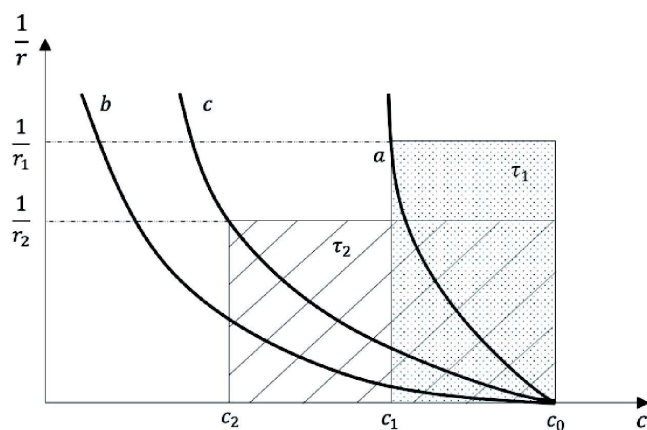
Rys. 2. Idea reaktora wielofunkcyjnego dla: a) destylacji reaktywnej, b) ekstrakcji reaktywnej
Fig. 2. The idea of a multifunctional reactor for: a) reactive distillation, b) reactive extraction

Kolejnym warunkiem jest temperatura właściwa dla przebiegającej reakcji. W przypadku destylacji jest ona ograniczona przedziałem temperatur wrzenia reagentów, co może prowadzić do konieczności zastosowania aparatury ciśnieniowej. W przypadku ekstrakcji należy uwzględnić temperaturę wrzenia ekstrahenta oraz fakt, że zazwyczaj rozpuszczalność substancji w danym rozpuszczalniku rośnie wraz z temperaturą. Warunki te ograniczają zbiór układów, dla których rozważany RWF może być zastosowany. Istotnym plusem analizowanego RWF jest uzyskanie praktycznie całkowitego przereagowania substratów bez konieczności stosowania zawrotu.

4.1. REAKTOR Z PEŁNYM PRZEMIESZANIEM

Na rys. 3 przedstawiono wykres charakteryzujący pracę reaktora mieszalnikowego. Linia *a* dotyczy klasycznego reaktora, uwzględnia przebieg reakcji w obu kierunkach. Linia *b* dotyczy jednokierunkowej reakcji tworzenia produktów. Dla RWF będzie to miało miejsce w przypadku nieskończonego szybkiego wyprowadzania produktów ze środowiska reakcji. Linia *c* odpowiada przebiegowi ze skończoną szybkością wypro-

wadzenia produktów. Położenie tej linii zależy od stosunku szybkości reakcji do szybkości wyprowadzania produktu ze środowiska reakcji.



Rys. 3. Charakterystyka reaktora z przemieszaniem
Fig. 3. The characteristic of a stirred tank reactor

Przyjmując, że reaktor klasyczny i wielofunkcyjny mają dać taką samą produkcję

$$V_1 c_0 \alpha_1 = V_2 c_0 \quad (4)$$

uzyskuje się

$$\frac{V_2}{V_1} = \alpha_1 \quad (5)$$

Z równań bilansowych porównywanych reaktorów wynika, że wielkość strefy reakcji w RWF jest mniejsza niż w reaktorze klasycznym.

$$\frac{V_{R2}}{V_{R1}} = \frac{1}{\alpha_1} \left(1 - \frac{c_2}{c_0}\right) \quad (6)$$

4.2. REAKTOR Z PRZEPLYWEM TŁOKOWYM

W tym przypadku bardzo trudno określić wielkość strefy reakcji w RWF. Nie jest bowiem a priori znany zakres stężeń w reaktorze ani wielkość strumienia zasilającego reaktor. Wartość strumienia wynika bezpośrednio ze stosunku orosienia w kolumnie

destylacyjnej w przypadku DR oraz stosunku faz strumienia rafinatu i ekstraktu w przypadku RE. Pewną korzyścią w tym przypadku jest przeciwprądowy przepływ substratów, co poprawia profil stężeń w strefie reakcji. Szacunkowe obliczenia wskazują, że stosunek objętości stref reakcji może być zarówno mniejszy jak i większy od jedności [6-7].

Wielkość strefy reakcji nie jest jednoznaczna z wielkością reaktora. W przypadku RWF w reaktorze pojawia się bowiem druga faza odbierająca produkt reakcji. Stopień zatrzymania fazy reakcyjnej w strefie reakcji będzie determinował wielkość reaktora. Jest on zależny od geometrii i hydrodynamiki układu.

Z reguły dla RWF wymagana jest zmiana postaci katalizatora. Ze względu na opory przepływu nie znajduje tutaj zastosowania klasyczne ziarniste złożo usypane. Opracowane zostały specjalne dla tych przypadków wypełnienia strukturalne z naniesioną warstwą katalizatora. Na efektywność RWF może również wpływać fakt utrudnionego, przez fazę odbierającą produkt reakcji, dostępu do miejsc aktywnych katalizatora.

Z powyższej analizy wynika, że znak członu Δ_{rea} (rów. 1) nie jest jednoznaczny. Doniesienia literaturowe wskazują, że po optymalizacji parametrów pracy RWF w wielu przypadkach jest on dodatni [1,2,6,7].

4.3. BIOREAKTOR MEMBRANOWY

Jak już poprzednio wspomniano reaktor membranowy separujący reagenty nie jest interesującym RWF, jako że filtracja membranowa nie daje możliwości frakcjonowania strumienia produktu. Możliwość zastosowania ogranicza się do przypadku bardzo selektywnej separacji jednego produktu. Interesującym obszarem dla zastosowania membran w RWF są reakcje enzymatyczne. Rozmiar cząsteczki tego biokatalizatora jest zazwyczaj od jednego do dwóch rzędów większy od rozmiaru pozostałych reagentów, stąd łatwo go selektywnie zatrzymać w strefie reakcji prowadząc katalizę homogeniczną. Ze względu na bardzo wysoki koszt enzymów oraz straty jego aktywności przy innych metodach immobilizowania człon Δ_{rea} przyjmuje w tym przypadku bardzo dużą dodatnią wartość [4]. Ten typ RWF nie wpływa na stan równowagi układu, pozwala jedynie na lepsze wykorzystanie biokatalizatora.

4.4. SEPARACJA REAGENTÓW

Wielkość aparatu do separacji zależy od strumienia i składu surowca. Wartość strumienia wpływa liniowo na przekrój aparatu oraz wydatek energetyczny. Mniej istotna jest zmiana stężenia układu kierowanego do rozdzielania. Do separacji zazwyczaj stosowany jest proces wielostopniowy, a o liczbie stopni decyduje z reguły warunek odnośnie końcowego stężenia oczyszczanego składnika. Ze względu na istotne zmniejszenie strumienia surowca jest tu miejsce na najistotniejszy zysk z zastosowa-

nia RWF, wartość A_{sep} jest dodatnia [1,7]. Zachodzi tu przekorna relacja; modyfikuje się reaktor, a zysk z tej działalności pojawia się w strefie separacji reagentów.

4.5. TYPOWE PRZYKŁADY

Literatura dostarcza wielu przykładów RWF, będących głównie wynikami prac badawczych i studyjnych. Odnośnie metody separacji reagentów, to w procesach dyfuzyjnych dominuje destylacja i ekstrakcja. Nieliczne są przypadki, w których wykorzystuje się adsorpcję (chromatografię). Schematy i obliczenia RWF z dyfuzyjnym rozdziałem reagentów są stosunkowo rozbudowane i ze względu na ograniczoną pojemność niniejszego artykułu nie będą tu przytaczane. Można je znaleźć w literaturze [1,2,5-7]. Niekwestionowanym sukcesem destylacji reaktywnej jest wdrożenie produkcji wielkotonażowej octanu metylu (Eastman-Kodak Chemicals) oraz eterów paliwowych [1,7]. Enzymatyczny bioreaktor membranowy jest wykorzystywany w małej skali przy produkcji różnego rodzaju produktów lub półproduktów przemysłu farmaceutycznego [4].

WNIOSKI

Tytuł niniejszego artykułu ma charakter retorycznego pytania. Z tej przyczyny wnioski mają zdecydowanie subiektywny charakter. Z analizy tematu przy przyjętych założeniach wynika:

- zajmowanie się problematyką reaktora wielofunkcyjnego stanowi bardzo ciekawą przygodę intelektualną. Stanowi kwintesencję wiedzy z zakresu inżynierii chemicznej, pokazuje jej bardzo szerokie możliwości,
- jest to zagadnienie bardzo skomplikowane, zarówno na etapie badań i projektowania, jak i ruchu instalacji przemysłowej,
- w reaktorze wielofunkcyjnym uzyskuje się praktycznie całkowite przereagowanie, przy zmniejszonym strumieniu surowca,
- największe korzyści można uzyskać w sekcji separacji RWF, które wynikają ze zmniejszonego strumienia zasilającego reaktor,
- relacja między korzyściami z zastosowania RWF a komplikacjami związanymi z ruchem takiej instalacji powoduje, że liczba aplikacji RWF jest stosunkowo niewielka
- najbardziej obiecującym i zaawansowanym obszarem zastosowania RWF jest integracja reakcji i destylacji oraz enzymatyczny bioreaktor membranowy.

OZNACZENIA – SYMBOLS

c_0 - stężenie substratu, kmol m^{-3}
substrate concentration, kmol m^{-3}

P	- współczynnik podziału partition coefficient
r	- szybkość reakcji, $\text{kmol m}^{-3} \text{h}^{-1}$ reaction rate, $\text{kmol m}^{-3} \text{h}^{-1}$
T_W	- temperatura wrzenia, K boiling point, K
V	- strumień surowca, kmol h^{-1} gas flow rate, kmol h^{-1}
V_R	- objętość strefy reakcji, m^{-3} reaction zone volume, m^{-3}
α	- stopień konwersji substratu, substrate conversion
τ	- czas przebywania, h residence time, h

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

A,B,C,D	- reagent reagent
1	- dotyczy reaktora klasycznego denotes classic reactor
2	- dotyczy reaktora wielofunkcyjnego denotes multifunctional reactor

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Schmidt-Traub H., Górak A., 2006. Integrated Reaction and Separation Operations, Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [2] Westertrep K.R., 1993. Multifunctional reactor. Energy Efficiency in Process Technology, 1109-1121, Elsevier Applied Science, London. DOI: 10.1007/978-94-011-1454-7_98.
- [3] Westermann T., Melin T., 2009, Flow-through catalytic membrane reactors – Principles and applications, Chem. Eng. Proc. 48, 17-28, DOI: 10.1016/j.cep.2008.07.001.
- [4] Trusek-Hołownia A., 2011. Membrane Reactors. Models for Bioprocess Design, Balaban Desalination Publications, Hopkinton (USA).
- [5] Bart H.-J., Drumm C., Attarakih M.M., 2008. Process intensification with reactive extraction columns. Chem. Eng. Proc., 47, 745-745, DOI: 10.1016/j.cep.2007.11.005.
- [6] Sakuth M., Reusch D., Janowsky R., 2008. Reactive Distillation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, DOI: 10.1002/14356007.c22_c01.pub2.
- [7] Hehlmann J., Gądek M., 2009. Destylacja reaktywna – stosowane modele procesowe i rozwiązania aparaturowe, Inż. Ap. Chem. 48 (3), 138-145.

ANDRZEJ NOWORYTA, MACIEJ WAJSPRYCH

MULTIFUNCTIONAL REACTORS - TURNING-POINT OR CURIOSITY IN CHEMICAL
REACTION ENGINEERING ?

In the article, the possibilities of multifunctional reactor application in technological processes with low conversion of equilibrium reactions were examined. The apparatus links a function of reactor with product separation or with heat exchanger. It is shown that in spite of obvious advantages of programming a temperature of catalyst bed there are no spectacular successes of reactor with reaction and heat exchange application. In case of multifunctional reactor, it has been indicated that level of complexity and technological risk are greater. Possible benefits are the cost of reactor and the cost of separation. Among the separation methods the most attractive to integration is distillation and extraction while less possibilities provide adsorption (chromatography) and membrane separation. In those cases, there are no direct relations between classic reactor size and reaction zone size of multifunction reactor. However, the separation zone is significantly reduced and it will determine the attractiveness of particular multifunction reactor. Moreover, effective applications of a reactor with catalytic distillation were pointed out. An enzymatic membrane reactor in which biocatalyst is immobilized in the reaction zone was also regarded as an attractive application.

Received: 17.09.2018

Accepted: 24.10.2018

MATEUSZ PROŃCZUK, KATARZYNA BIZON, BOLESŁAW TABIŚ

DOŚWIADCZALNE WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW DYSPERSJI WZDŁUŻNEJ W HYBRYDOWYM APARACIE FLUIDYZACYJNYM AIRLIFT

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24,
31-155 Kraków

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących eksperymentalnego wyznaczenia wartości liczby Pecleta dla wybranych stref hybrydowego fluidyzacyjnego aparatu airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. W tym celu przeprowadzono badania znacznikowe metodą bodziec-odpowiedź. Liczbę Pecleta wyznaczono przy użyciu metody momentów oraz algorytmu optymalizacyjnego sprzężonego z jednowymiarowym modelem dyspersyjnym.

Słowa kluczowe: fluidyzacja, hybrydowy aparat airlift, liczba Pecleta

This paper presents the results of experimental research concerning determination of Peclet number for selected zones of a hybrid fluidized-bed airlift apparatus with external liquid circulation. For this aim, the tracer stimulus-response experiments were carried out. Peclet number was then determined using the method of moments and optimization algorithm coupled with the one-dimensional dispersion model.

Keywords: fluidization, hybrid airlift apparatus, Peclet number

1. WPROWADZENIE

Trójfazowe aparaty fluidyzacyjne oraz trójfazowe aparaty airlift znajdują coraz częstsze zastosowanie w aerobowych procesach mikrobiologicznych [1]. Osadzenie biomasy na powierzchni drobnoziarnistego złoża cząstek stałych umożliwia zwiększenie ogólnego stężenia biomasy w aparacie, co prowadzi do znacznego zwiększenia ogólnej szybkości procesu. Dzięki obecności ruchomego złoża, w takim aparacie praktycznie nie zachodzi zjawisko nadmiernego przyrostu biofilmu, które może prowadzić do zatykania się złoża w aparatach ze złożem stacjonarnym [2]. Napowietrzanie w aparacie może pełnić dwojaką funkcję. W aparatach airlift, oprócz doprowadzania tlenu do przestrzeni reakcyjnej, jest ono również źródłem siły napędowej cyrkulacji cieczy. W strefie napowietrzania gaz wypiera część cieczy, przez co następuje zmniejszenie średniej gęstości środowiska. Powoduje to wystąpienie różnicy ciśnień między

strefą napowietrzaną a nienapowietrzaną, która wywołuje cyrkulację cieczy w aparacie.

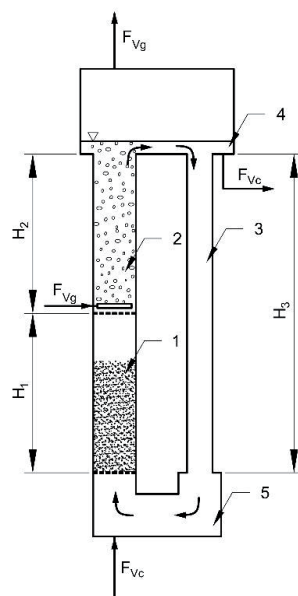
Jedną z wad klasycznych trójfazowych aparatów airlift jest występowanie w tej samej strefie aparatu zarówno pęcherzy gazowych jak i złoża cząstek stałych. Formowanie się i przepływ pęcherzy gazowych, stanowi źródło naprężeń ścinających. Mogą one prowadzić do zrywania delikatnego biofilmu z powierzchni cząstek stałych, a w efekcie do strat biomasy. W celu minimalizacji wpływu pęcherzy gazowych na mikroorganizmy zaproponowano aparat, w którym napowietrzanie cieczy prowadzone jest w zewnętrznym zbiorniku napowietrzającym [3]. W 1997 roku Guo i współaut. przedstawili koncepcję oddzielenia strefy barbotażu od fluidyzacji [4]. W zaproponowanym przez nich hybrydowym aparacie fluidyzacyjnym airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy, strefa fluidyzacji została umieszczona poniżej strefy barbotażu. W 2010 roku Olivieri i współaut. przedstawili wyniki badań własnych hydrodynamiki aparatu hybrydowego z wewnętrzną cyrkulacją cieczy [5].

Prończuk i współaut. [6–8] przeprowadzili badania właściwości hydrodynamicznych aparatu hybrydowego z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Do wyznaczenia właściwości hydrodynamicznych takiego aparatu został również sformułowany własny model analityczny. Zaproponowany w pracy [8] model wiąże ze sobą podstawowe parametry hydrodynamiczne pracy aparatu, takie jak prędkości mediów, stopień zatrzymania gazu i porowatość złoża fluidalnego. Poza wspomnianymi parametrami hydrodynamicznymi, ważną cechą hydrodynamiczną umożliwiającą prawidłowe zaprojektowanie aparatu oraz dobór odpowiednich parametrów pracy jest struktura przepływającego płynu. Celem niniejszej pracy jest określenie charakteru przepływu fazy ciekłej w poszczególnych strefach hybrydowego aparatu fluidyzacyjnego airlift z zewnętrzną cyrkulacją, za pomocą badań znacznikowych.

2. STANOWISKO BADAWCZE I METODYKA POMIARÓW

Na rys. 1 przedstawiono schemat stanowiska badawczego. W aparacie wyróżniono pięć stref charakteryzujących się odmiennym charakterem przepływu, są to odpowiednio strefy: fluidyzacji „1”, barbotażu „2”, opadania „3”, odgazowania „4” i przydenna „5”. Wysokości stref fluidyzacji, barbotażu i opadania wynosiły odpowiednio $H_1 = 1$ m, $H_2 = 1$ m oraz $H_3 = 2$ m. Średnica stref fluidyzacji i barbotażu wynosiła $d_1 = d_2 = 0,08$ m. Budowa aparatu pozwalała na zmianę średnicy strefy opadania d_3 , która mogła wynosić 0,03 m, 0,05 m lub 0,08 m. Szczegóły dotyczące budowy aparatu zostały szerzej opisane w pracy [8].

Jako znacznik został użyty stężony roztwór KCl, którego stężenie określono poprzez pomiar konduktancji roztworu. Znacznik był wprowadzany pomiędzy strefami odgazowania „4” i opadania „3”, a pomiar jego stężenia prowadzony był na dopływie i odpływie z każdej analizowanej strefy. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki uzyskane dla strefy fluidyzacji i barbotażu oraz dla całego aparatu.



Rys. 1. Schematyczny rysunek stanowiska badawczego
 Fig. 1. Schematic drawing of the test stand

3. BADANIA STRUKTURY PRZEPLYWU STRUMIENIA CIECZY

Badania znacznikowe polegają na wprowadzeniu znacznika do strumienia cieczy wpływającej do aparatu i jednoczesnym pomiarze jego stężenia w strumieniu opuszczającym aparat lub wybraną strefę. W efekcie otrzymuje się krzywą rozkładu czasu przebywania znacznika. Porównując krzywą doświadczalną z modelowymi krzywymi rozkładu czasu przebywania można określić wartość liczby Pecleta, tj. liczby kryterialnej charakteryzującej stopień wzłużnego wymieszania płynu. W przeprowadzonych badaniach znacznik był wprowadzany w postaci możliwie zbliżonej do dystrybucji Diraca. Do analizy krzywych rozkładu czasu przebywania zastosowano metodę momentów oraz metodę opartą na algorytmie optymalizacyjnym.

Metoda momentów polega na wyznaczeniu momentów krzywych rozkładu czasu przebywania znacznika i porównania ich z momentami krzywych modelowych. Ze względu na dyskretny charakter pomiarów, wartości pierwszego i drugiego momentu obliczano odpowiednio z zależności [9]:

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n t_i C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n C_i \Delta t_i} - \mu^2 \quad (2)$$

W niniejszej pracy wartości liczby Pecleta wyznaczano w oparciu o model dla kanału otwartego [10, 11]:

$$\frac{\sigma^2}{\mu^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2} \quad (3)$$

Wybór ten podyktowany jest budową aparatu oraz tym, że w pracy [10] wykazano niewielkie rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi według modelu dla kanału otwartego, półotwartego i zamkniętego.

Alternatywna metoda wyznaczania liczby Pecleta sprowadzała się do porównania doświadczalnych krzywych rozkładu czasu przebywania znacznika z krzywymi otrzymanymi w wyniku rozwiązania równania opisującego transport płynu w aparacie. Pomijając wpływ dyspersji radialnej, równanie bilansu masy znacznika można zapisać w postaci bezwymiarowej jako:

$$\frac{\partial \beta}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \beta}{\partial z^2} - \frac{\partial \beta}{\partial z} \quad (4)$$

W celu jednoznacznego rozwiązania równania (4) przyjęto następujące warunki brzegowe (5a) i warunek początkowy (5b):

$$\beta(0, \theta) = \varphi(\theta), \quad \frac{\partial \beta(1, \theta)}{\partial z} = 0 \quad (5a)$$

$$\beta(z, 0) = 0, \quad z \in [0, 1] \quad (5b)$$

gdzie $\varphi(\theta)$ jest dowolną funkcją rozkładu czasu przebywania znacznika na dopływie do badanej strefy. Funkcja ta ma postać:

$$\varphi(\theta) = \frac{C_{Af}(t) - C_{A0}}{C_{A\infty} - C_{A0}} \quad (6)$$

Aby wyznaczyć wartość liczby Pecleta charakteryzującą przepływ w aparacie lub w wybranej strefie należy znaleźć takie rozwiązanie modelu dyspersyjnego (4)-(5), które będzie najbliższe otrzymanemu doświadczalnie rozkładowi czasu przebywania znacznika w sensie wybranej normy. Formalnie, problem ten sprowadza się zatem do minimalizacji funkcji celu w postaci:

$$f(Pe) = \sum_{i=1}^n [\beta_{eksp}(1, \theta_i) - \beta_{obl}(1, \theta_i)]^2 \quad (7)$$

Jak można zauważyć, funkcja celu nie zależy w sposób jawny od liczby Pecleta. Wyznaczenie jej wartości wymaga bowiem znajomości obliczonych wartości stężenia znacznika na wypływie z rozważanej części aparatu, $\beta_{obl}(1, \theta_i)$. Wartości te uzyskuje

się rozwiązując równanie różniczkowe cząstkowe (4). Do numerycznego rozwiązania wspomnianego równania zastosowano metodę linii.

Obliczenia przeprowadzono w środowisku obliczeniowym Matlab. Do minimalizacji funkcji (7) zastosowano procedurę optymalizacyjną `fminbnd` opartą m.in. na metodzie złotego podziału z zanurzoną w niej funkcją `ode15s` całkowania układu równań różniczkowych zwyczajnych powstałego z dyskretyzacji równania (4). Ze względu na zastosowanie metody całkowania ze zmiennym krokiem, rozkład czasu przebywania znacznika na dopływie do badanej strefy musi być funkcją ciągłą. Oznacza to konieczność aproksymacji danych doświadczalnych za pomocą pewnej funkcji. W niniejszej pracy została użyta funkcja w postaci:

$$\beta(0, \theta) = a_1 \exp\left(-\frac{\theta - a_2}{a_3}\right) \exp\left\{\left[\exp\left(-\frac{\theta - a_2}{a_3}\right)\right]^{a_4}\right\} \quad (8)$$

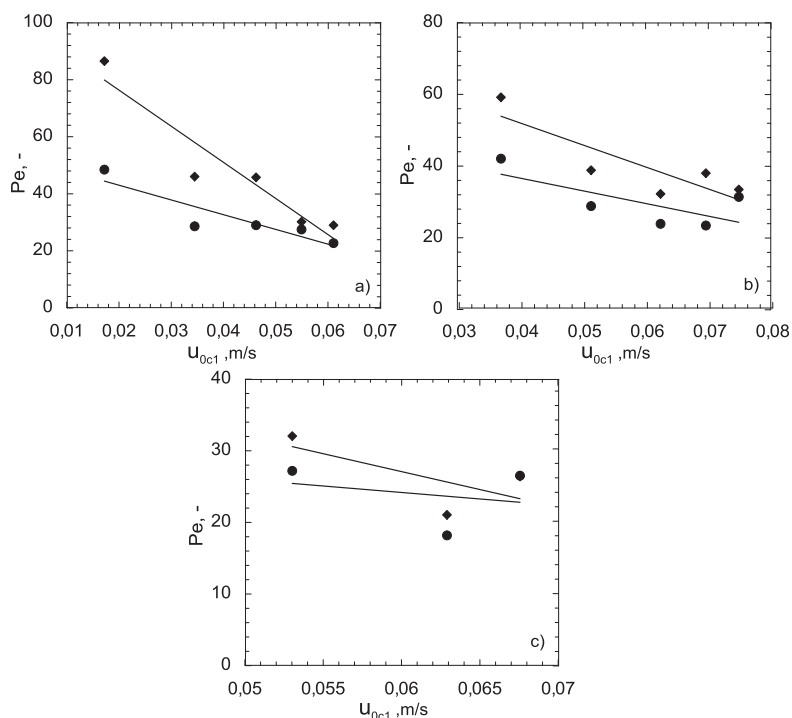
Do celów porównawczych, wartości liczby Pecleta dla całego aparatu wyznaczono również z analitycznego rozwiązania równania modelu dla kanału otwartego, uogólnionego na przypadek cyrkulacji cieczy w aparacie [11]:

$$\beta(1, \theta) = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi\theta}} \sum_{x=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{Pe(x-\theta)^2}{4\theta}\right] \quad (9)$$

4. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Na rys. 2 przedstawiono zależności liczby Pecleta Pe od prędkości pozornej cieczy u_{0c1} dla strefy fluidyzacji „1” uzyskane dla trzech różnych średnic strefy opadania. Symbolem (◆) oznaczono wartości otrzymane przy użyciu metody opartej na jednowymiarowym modelu dyspersyjnym, a symbolem (●) wartości otrzymane według metody momentów. Można zauważyć, że wyniki otrzymane za pomocą dwóch różnych metod charakteryzują się podobieństwem jakościowym, jednak wartości liczby Pecleta uzyskane według metody momentów mają mniejsze wartości.

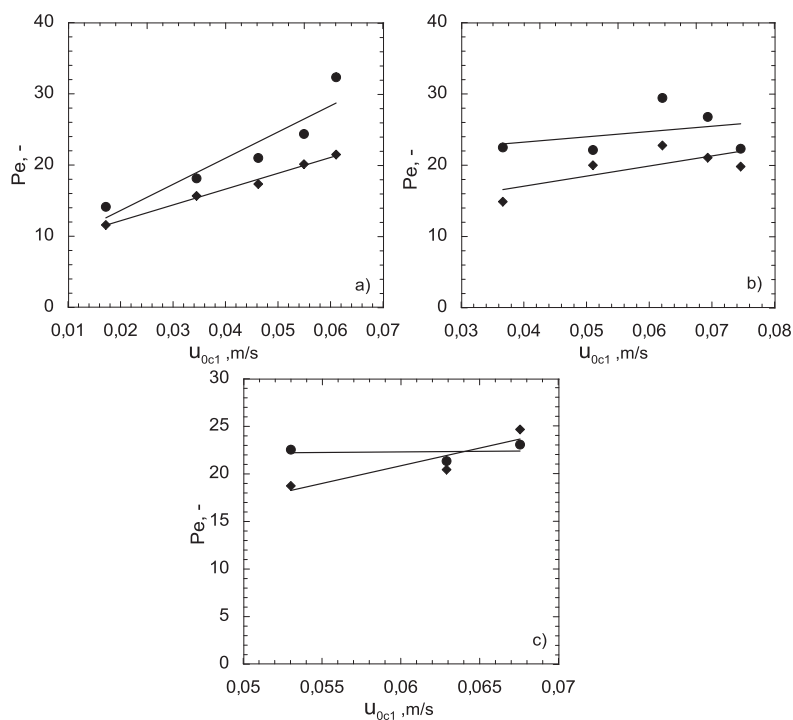
Wraz ze wzrostem prędkości cyrkulującej cieczy następuje zmniejszenie wartości liczby Pecleta dla strefy „1” (rys. 2). Spowodowane jest to zwiększeniem się wysokości złoża fluidalnego w strefie fluidyzacji „1”. W literaturze często przyjmuje się, że w obszarze złoża fluidalnego panują warunki zbliżone do całkowitego wymieszania, zatem złożo fluidalne cechuje się niskimi wartościami liczby Pecleta. Przy małych wartościach prędkości cieczy u_{0c1} złożo fluidalne posiada niewielką wysokość. Nad jego powierzchnią ma natomiast miejsce przepływ przez przewód kołowy, który charakteryzuje się warunkami zbliżonymi bardziej do przepływu tłokowego, któremu odpowiadają duże wartości liczby Pecleta. Zwiększenie wysokości złoża fluidalnego powoduje zwiększenie zatem udziału obszaru z dobrym wymieszaniami, co w efekcie prowadzi do obniżenia wartości liczby Pecleta dla całej strefy.



Rys. 2. Liczba Pecleta dla strefy fluidyzacji „1” obliczona według modelu dyspersyjnego (◆) i metody momentów (●) w zależności od prędkości pozornej cieczy u_{oc1} dla aparatu o średnicy strefy opadania równej: a) 0,03 m, b) 0,05 m i c) 0,08 m

Fig. 2. Peclet number for the fluidization zone "1" calculated according to a dispersion model (◆) and method of moments (●) depending on the superficial liquid velocity u_{oc1} for the apparatus with the downcomer diameter equal to: a) 0,03 m, b) 0,05 m and c) 0,08 m

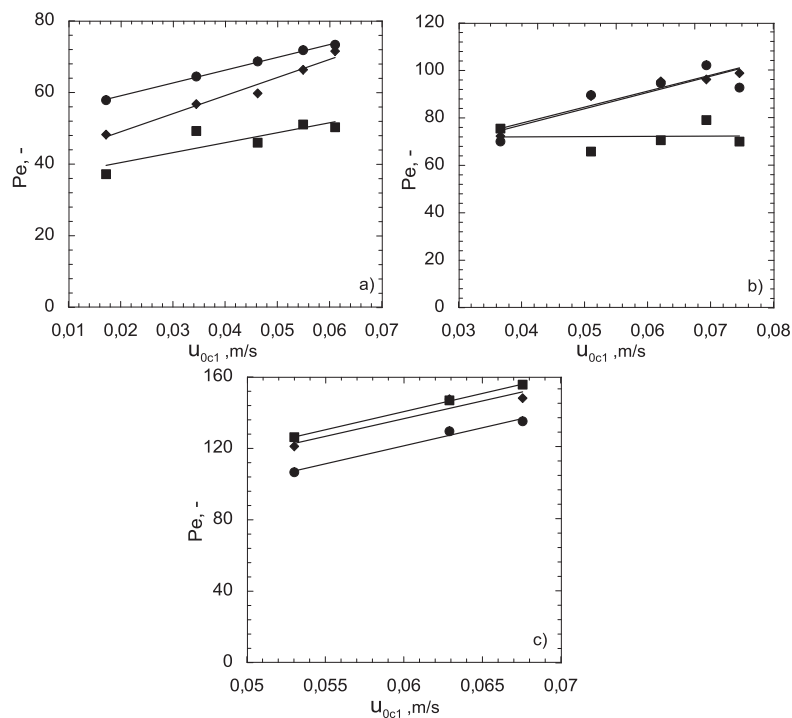
Na rys. 3 zilustrowano zależność liczby Pecleta od prędkości cieczy w aparacie u_{oc1} dla strefy barbotażu „2”. Można zaobserwować, że tendencja zmian wartości liczby Pecleta jest taka niezależnie od użytej metody wyznaczania Pe , jednak i w tym wypadku występują pewne rozbieżności ilościowe. W przeciwieństwie do strefy fluidyzacji „1”, w strefie barbotażu zwiększenie prędkości cieczy prowadzi do zwiększenia wartości liczby Pecleta. Powodowane jest to zwiększeniem burzliwości przepływu, co skutkuje zbliżeniem się charakteru przepływu do przepływu tłokowego. Unoszące się pęcherze gazowe posiadają jednak wyższą prędkość, niż ciecz płynąca przez strefę barbotażu. Ta różnica prędkości powoduje zaburzenia w strukturze przepływu płynu, co z kolei skutkuje dodatkowym wymieszaniem wzdłużnym cieczy w tej strefie i w efekcie stosunkowo niskimi wartościami liczb Pecleta w tej strefie.



Rys. 3. Liczba Pecleta dla strefy barbotażu „2” obliczona według modelu dyspersyjnego (◆) i metody momentów (●) w zależności od prędkości pozornej cieczy u_{0c1} dla aparatu o średnicy strefy opadania równej: a) 0,03 m, b) 0,05 m i c) 0,08 m

Fig. 3. Pelet number for the bubbling zone "2" calculated according to a dispersion model (◆) and method of moments (●) depending on the superficial liquid velocity u_{0c1} for the apparatus with the downcomer diameter equal to: a) 0,03 m, b) 0,05 m and c) 0,08 m

Na rys. 4 przedstawiono wyniki doświadczalne zależności liczby Pecleta od prędkości cieczy w aparacie u_{0c1} dla całego aparatu. Poza wartościami Pe wyznaczonymi według metody momentów i algorytmu optymalizacyjnego, na rys. 4 przedstawiono również wartości liczby Pecleta wyznaczone poprzez regresję danych doświadczalnych równaniem (9) (symbol ■). Zgodnie z przewidywaniami, wartość liczby Pecleta rośnie wraz ze wzrostem prędkości cieczy u_{0c1} . Ponadto można zaobserwować, że wartość liczby Pecleta dla całego aparatu rośnie wraz ze wzrostem średnicy strefy opadania. Powodowane jest to wzrostem objętości strefy opadania, dla której można przyjąć przepływ charakteryzujący się wysokimi wartościami liczb Pecleta. W efekcie, wzrost objętości strefy opadania oznacza jej większy udział objętościowy w całym aparacie.



Rys. 4. Liczba Pecleta dla całego aparatu obliczona według modelu dyspersyjnego (\blacklozenge), metody momentów (\bullet) i aproksymacji równaniem (9) (\blacksquare) w zależności od prędkości pozornej cieczy u_{0c1} dla aparatu o średnicy strefy opadania równej: a) 0,03 m, b) 0,05 m i c) 0,08 m

Fig. 4. Peclet number for the whole apparatus calculated according to a dispersion model (\blacklozenge), method of moments (\bullet) and approximation of Eq. (9) (\blacksquare) depending on the superficial liquid velocity u_{0c1} for the apparatus with the downcomer diameter equal to: a) 0,03 m, b) 0,05 m and c) 0,08 m

WNIOSKI

W oparciu o badania znacznikowe określono strukturę przepływu fazy ciekłej w hybrydowym fluidyzacyjnym aparacie airlift z cyrkulacją zewnętrzną. Wykazano, że dla strefy fluidyzacji „1” liczba Pecleta leży w przedziale $Pe \in (20, 80)$. Oznacza to, że w tej strefie występuje dość wyraźne mieszanie strumienia cieczy powodowane obecnością złoża fluidalnego. Wartości liczby Pecleta w strefie fluidyzacji „1” zmniejszają się wraz ze wzrostem prędkości przepływu cieczy. Jest to powodowane zwiększaniem się wysokości dynamicznej złoża fluidalnego. Strefa barbotażu „2” charakteryzuje się również stosunkowo niskimi wartościami liczby Pecleta. Dobre wymieszanie w tej strefie jest wynikiem obecności pęcherzy gazowych. Analiza wartości liczby Pecleta całego aparatu wykazuje wzrost wartości Pe wraz ze zwiększaniem się prędkości cieczy u_{0c1} . Liczba Pecleta całego aparatu jest

również silnie uzależniona od średnicy strefy opadania, mianowicie jej wartość wzrasta wraz ze zwiększaniem się średnicy tej strefy. Wynika to ze wzrostu udziału objętości strefy opadania w całkowitej objętości aparatu.

Wartości liczby Pecleta wyznaczone metodą momentów i metodą opartą na algorytmie optymalizacyjnym różnią się od siebie, przede wszystkim ilościowo. Powodem rozbieżności są pewne ograniczenia drugiej z metod. W przypadku dużo większej rozpiętości czasowej sygnału wymuszającego w stosunku do czasu przebywania cieczy w danej strefie, wynikającej ze znacznego oddalenia punktu dozowania znacznika od badanych stref, wyznaczone numerycznie odpowiedzi mogą przybierać niemal identyczne przebiegi dla bardzo szerokiego zakresu wartości liczby Pecleta.

OZNACZENIA – SYMBOLS

C	– stężenie znacznika, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ tracer concentration, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
d	– średnica, m diameter, m
F_V	– objętościowe natężenie przepływu, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ volumetric flow rate, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
H	– wysokość, m height, m
Pe	– liczba Pecleta, - Peclet number, -
t	– czas, s time, s
z	– bezwymiarowa długość, - dimensionless length, -
β	– bezwymiarowe stężenie, $(C_A - C_{A0}) / (C_{A\infty} - C_{A0})$, - dimensionless concentration, $(C_A - C_{A0}) / (C_{A\infty} - C_{A0})$, -
μ	– wartość średnia mean value
σ^2	– wariancja variance
θ	– czas bezwymiarowy, - dimensionless time, -

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

A	– dotyczy składnika A refers to component A
c	– dotyczy cieczy refers to liquid
f	– dotyczy strumienia wlotowego refers to inlet stream
g	– dotyczy gazu refers to gas
0	– dotyczy wartości początkowej lub prędkości pozornej refers to initial value or superficial velocity
1, 2, 3, 4, 5	– dotyczy i -tej strefy aparatu

- ∞ refers to the i -th zone of the apparatus
 – dotyczy stężenia po całkowitym wymieszaniu
 refers to concentration after complete mixing

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Roy D., 2015. Novel bioreactors for culturing marine organisms, In: Springer Handbook of Marine Biotechnology (pp. 327-386), Springer, Berlin, Heidelberg.
- [2] Iliuta I., Larachi F., 2004. Biomass accumulation and clogging in trickle- bed bioreactors, AIChE Journal, 50(10), 2541-2551.
- [3] Dunn I. J., Tanaka H., Uzman S., Denac M., 1983. Biofilm fluidized-bed reactors and their application to waste water nitrification, Annals of the New York Academy of Sciences, 413, 168-183.
- [4] Guo Y.X., Rathor M.N., Ti H.C., 1997. Hydrodynamics and mass transfer studies in a novel external-loop airlift reactor, Chemical Engineering Journal, 67(3), 205-214.
- [5] Olivieri G., Marzocchella A., Salatino P., 2010, A novel three- phase airlift reactor without circulation of solids, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 88(4), 574-578.
- [6] Prończuk M., Grzywacz R., 2016. Wpływ geometrii hybrydowego reaktora airlift na wybrane parametry przepływu płynów. Przemysł Chemiczny, 95, 2003-2007.
- [7] Prończuk M., Bizon K., 2017. Dyskusja oporów lokalnych w hybrydowym fluidyzacyjnym aparacie airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Inżynieria i Aparatura Chemiczna.
- [8] Prończuk M., Bizon K., Grzywacz R., 2017. Experimental investigations of hydrodynamic characteristics of a hybrid fluidized bed airlift reactor with external liquid circulation. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 126, 188-198.
- [9] Iller E., 1992. Badania znacznikowe w inżynierii procesowej, WNT, Warszawa.
- [10] Grzywacz R., 2012. Właściwości stacjonarne reaktorów barbotażowych typu airlift, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Seria Inżynieria i Technologia Chemiczna, monografia 410.
- [11] Levenspiel O., 1962. Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons.

MATEUSZ PROŃCZUK, KATARZYNA BIZON, BOLESŁAW TABIŚ

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE AXIAL DISPERSION COEFFICIENTS IN THE HYBRID FLUIDIZED BED AIRLIFT APPARATUS

This paper presents the results of experimental research concerning determination of Peclet number for the selected zones of a hybrid fluidized-bed airlift apparatus with external liquid circulation. The apparatus is a modification of a three-phase airlift reactor. It combines the advantages of both a liquid-solid fluidized-bed apparatus and an airlift apparatus. Potential applications of the hybrid system are microbiological processes. It allows separating the bubbling zone from the fluidization zone by placing them one above the other. Gas bubbles are formed in the bubbling zone, which is located in the upper part of the riser. With properly adjusted process and design parameters, gas bubbles do not enter the downcomer and fluidization zone. As a result, shear stress induced by formation and flow of gas bubbles do not affect the biofilm layer.

Tracer stimulus-response experiments were carried out in order to characterize the structure of the liquid flow through the selected zones of the apparatus. Based on the tracer residence time distribution curves, measured in the inflow and outflow from a given zone, the Peclet numbers of the individual zones and the entire apparatus were determined. Peclet number was determined using the method of moments, optimization algorithm coupled with the one-dimensional dispersion model and analytical solution of the one-dimensional dispersion model. The tests were carried out for various apparent velocities of the liquid in the apparatus and different downcomer diameters.

Received: 17.09.2018

Accepted: 24.10.2018

SZYMON SKONECZNY

WPLYW MODELU ZRYWANIA BIOFILMU NA WLAŚCIWOŚCI STACJONARNE TRÓJFAZOWEGO BIOREAKTORA FLUIDYZACYJNEGO

Szymon Skoneczny¹

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Krakowska,
31-155 Kraków

W artykule wyznaczono charakterystykę stacjonarną trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego przy użyciu trzech modeli zrywania biofilmu. Obliczenia przeprowadzono dla dwóch wybranych procesów mikrobiologicznych. Wykazano, że w zależności od przyjętego opisu ilościowego zrywania biofilmu otrzymuje się różnice ilościowe lub jakościowe w charakterystyce stacjonarnej bioreaktora.

Słowa kluczowe: bioreaktor fluidyzacyjny, zrywanie biofilmu, modelowanie matematyczne

Steady-state characteristics of a three-phase fluidized-bed bioreactor was determined with the use of three biofilm detachment models. Simulations were carried out for two chosen microbiological processes. It was shown that depending on the accepted quantitative description of biofilm detachment, quantitative or qualitative differences occur in the steady-state characteristics of the bioreactor.

Keywords: fluidized-bed bioreactor, biofilm detachment, mathematical modeling

1. WPROWADZENIE

Biofilm jest to wieloskładnikowa warstwa przytwierdzona do podłoża, w której komórki mikroorganizmów otoczone są przez macierz organicznych polimerów, wytwarzanych przez te drobnoustroje [1]. Kontrolowany wzrost biofilmu

¹Autor do korespondencji: Szymon Skoneczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków; e-mail: skoneczny@chemia.pk.edu.pl

w bioreaktorach prowadzi się w celu zwiększenia zdolności produkcyjnej aparatu. Ponadto, powoduje on zatrzymanie immobilizowanej biomasy w bioreaktorze niezależnie od natężenia przepływu mediów. Immobilizacja mikroorganizmów jest z powodzeniem stosowana w procesach oczyszczania ścieków od kilkudziesięciu lat [2,3].

Jednym z istotnych zjawisk przebiegających w bioreaktorach jest zrywanie biofilmu, które polega na przenoszeniu biomasy z biofilmu do fazy ciekłej. Oddziałuje ono bowiem na właściwości stacjonarne obiektu. Zjawisko to ma kluczowy wpływ na ilość zakumulowanego biofilmu, jak również na jego charakterystykę fizyczną i mikrobiologiczną [4]. Niniejszy artykuł dotyczy zrywania biofilmu w trójfazowych bioreaktorach fluidyzacyjnych. Aparaty te wykorzystuje się między innymi w procesach mikrobiologicznego oczyszczania ścieków, hodowli drożdży oraz w syntezie leków, takich jak na przykład penicylina. Opis ilościowy zrywania biofilmu sprawia trudności, co wynika ze złożoności tego procesu. Biomasa w bioreaktorach fluidyzacyjnych jest bowiem przenoszona z biofilmu do fazy ciekłej wskutek sił ścinających wywołanych przepływem cieczy (erozja) oraz w wyniku zderzania się bioziaren (abrazja).

W tej pracy określono wpływ modelu zrywania biofilmu na charakterystykę stacjonarną trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego do procesów aerobowych. Wyznaczono gałęzie stanów stacjonarnych oraz określono charakter ich stabilności przy użyciu modelu matematycznego bioreaktora, który uwzględnia ilościowy opis hydrodynamiki złoża fluidalnego, międzyfazowe przenoszenie masy, dwustratową kinetykę procesu mikrobiologicznego oraz wzrost biofilmu na ziarnach materiału inertnego.

2. MODEL MATEMATYCZNY BIOREAKTORA

Schemat analizowanego bioreaktora został przedstawiony na rys. 1. Aparat ten wyposażony jest w węzeł zagęszczania biomasy i pętlę recyrkulacji. Model matematyczny tej konfiguracji został wyprowadzony we wcześniejszym artykule [5]. Zaproponowany opis ilościowy bioreaktora uwzględnia wzrost biomasy na drobnoziarnistym materiale, obumieranie mikroorganizmów, zewnętrzne opory wnikania masy tlenu z gazu do cieczy i substratów z cieczy do powierzchni biofilmu oraz rozkłady gęstości biofilmu i współczynników dyfuzji w biofilmie. Przyjęto, że faza ciekła w złożu fluidalnym cechuje się idealnym wymieszaniem, zaś przepływ gazu ma charakter tłokowy. Uwzględniono przebieg procesu mikrobiologicznego zarówno w biofilmie jak i w fazie ciekłej. W tej pracy zostanie przedstawiona postać bezwymiarowa modelu matematycznego dla warunków ustalonych.

Proces w biofilmie opisany jest równaniami bilansu związku węglowego i tlenu oraz równaniem globalnego bilansu biomasy w biofilmie, które uwzględnia jej wzrost oraz zrywanie biofilmu. Równania te można przedstawić następująco:

$$0 = \frac{d^2\eta}{dz^2} + \left(\frac{1}{D_{eA}(z)} \frac{dD_{eA}(z)}{dz} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{d\eta}{dz} - \Phi_A^2 \frac{r_A^b(\eta, \delta, z)}{r_A^c} \quad (1a)$$

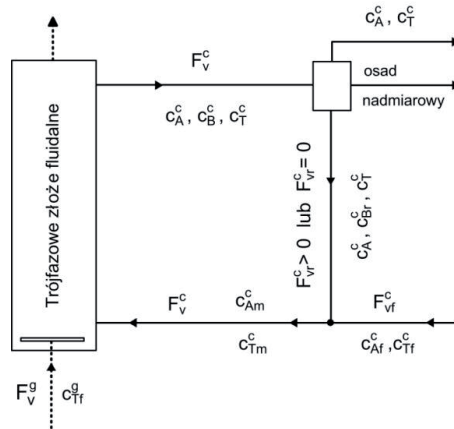
$$0 = \frac{d^2\delta}{dz^2} + \left(\frac{1}{D_{eT}(z)} \frac{dD_{eT}(z)}{dz} + \frac{2L_b}{r_0 + L_b z} \right) \frac{d\delta}{dz} - \Phi_T^2 \frac{r_T^b(\eta, \delta, z)}{r_T^c} \quad (1b)$$

$$0 = \frac{L_b}{\bar{\rho}_b (r_0 + L_b)^2} \int_0^1 (r_0 + zL_b)^2 \cdot r_B^b(z) dz - \frac{r_{det}}{4\pi (r_0 + L_b)^2 \bar{\rho}_b} \quad (1c)$$

Moduły Thielego w równaniach (1) są wyznaczone przy użyciu następujących zależności:

$$\Phi_A^2 = \frac{L_b^2 \cdot r_A^c}{D_{eA}(z) \cdot c_A^c}, \quad \Phi_T^2 = \frac{L_b^2 \cdot r_T^c}{D_{eT}(z) \cdot c_T^c} \quad (2)$$

Postać funkcji r_{det} w równaniach (1), która określa szybkość zrywania biofilmu, zależna jest do przyjętego modelu matematycznego tego zjawiska. W tej pracy do analizy przyjęto trzy modele zrywania biofilmu. Zostaną one opisane w dalszej części artykułu.



Rys. 1 Schemat trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego z recyrkulacją i zagęszczaniem biomasy
 Fig. 1. Scheme of the fluidized-bed bioreactor with biomass thickening and recirculation

Warunki brzegowe związane z równaniami (1) można zapisać jako:

$$\frac{d\eta(0)}{dz} = 0 \quad (3a)$$

$$\frac{d\delta(0)}{dz} = 0 \quad (3b)$$

$$\frac{d\eta(1)}{dz} = Bi_A [1 - \eta(1)] \quad (3c)$$

$$\frac{d\delta(1)}{dz} = Bi_T [1 - \delta(1)] \quad (3d)$$

gdzie: $Bi_A = \frac{k_{sA} L_b}{D_{eA}(1)}$ i $Bi_T = \frac{k_{sT} L_b}{D_{eT}(1)}$.

Model matematyczny bioreaktora należy uzupełnić o równania dla fazy ciekłej złoża fluidalnego. Równania bilansowe związku węglowego, biomasy oraz tlenu w stanie ustalonym można zapisać jako:

$$0 = -\frac{1}{\tau_0^c} \alpha + r_A^c(\alpha, \beta, \gamma) + \frac{a_s}{(1-\varepsilon_g)(1-\zeta)} k_{sA} (1-\alpha)(1-\eta(1)) \quad (4a)$$

$$0 = \frac{g\xi - 1}{\tau_0^c(1-\xi)} \beta + r_B^c(\alpha, \beta, \gamma) + \frac{a_s}{(1-\varepsilon_g)(1-\zeta)} \frac{r_{det}^s x_a}{c_{Af}} \quad (4b)$$

$$0 = \frac{1}{\tau_0^c} (\gamma_f - \gamma) - r_T^c(\alpha, \beta, \gamma) + \frac{m - K\gamma}{\tau_b(1-\varepsilon_g)(1-\zeta)} \left[1 - \exp\left(\frac{-\tau_b a k_{cT}}{K}\right) \right] - \frac{a_s}{(1-\varepsilon_g)(1-\zeta)} k_{sT} \gamma (1-\delta(1)) \quad (4c)$$

gdzie: $m = \frac{c_{Tf}^s}{c_{Af}}$, $\tau_b = \frac{H_0}{(1-\varepsilon_g) \cdot u_{0g}}$, $\tau_0^c = \frac{V^c}{F_{Tf}^c}$.

3. MODELE MATEMATYCZNE ZRYWANIA BIOFILMU

W niniejszej pracy wzięto pod uwagę trzy modele zrywania biofilmu. W pierwszym z nich zakłada się, że powierzchniowa szybkość zrywania biofilmu jest proporcjonalna do jego masy na drobnoziarnistym materiale [5]:

$$r_{det}^s = k_{det} V^b \bar{\rho}_b \quad (5)$$

W drugim analizowanym modelu matematycznym szybkość zrywania biofilmu jest proporcjonalna do kwadratu jego biofilmu [6]:

$$r_{det}^s = k_{det} L_b^2 \bar{\rho}_b \quad (6)$$

Trzeci model matematyczny opisujący zrywanie biofilmu to model empiryczny, zaproponowany przez Nicolella et al. [7]:

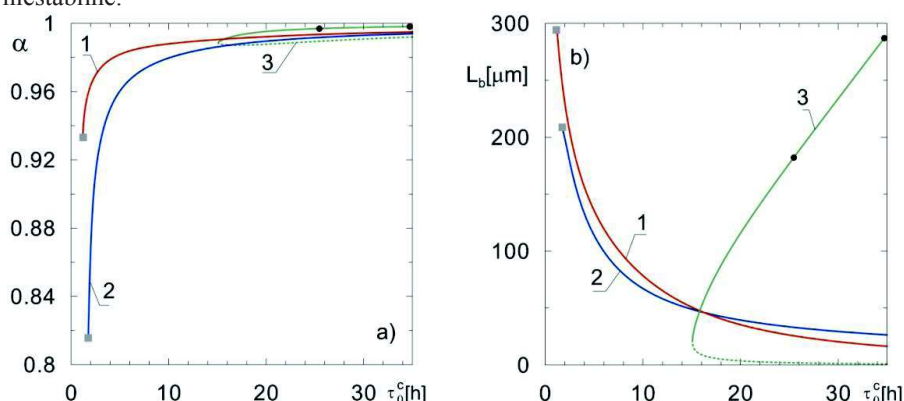
$$p_3 = 1.65 \cdot 10^{-9} p_1^{2.85} p_2^{0.75} \quad (7)$$

gdzie: $p_1 = \frac{\rho_c d_0 u_c}{\mu_c}$, $p_2 = \frac{d_b}{d_0}$, $p_3 = \frac{d_0 r_{det}^s}{\mu_c}$.

4. WŁAŚCIWOŚCI STACJONARNE TRÓJFAZOWEGO BIOREAKTORA FLUIDYZACYJNEGO

Charakterystykę stacjonarną bioreaktora wyznaczono dla dwóch procesów aerobowych, tzn. zużywania glukozy przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa* [8] i degradacji fenolu przez *Pseudomonas putida* [9].

Zrywanie biofilmu wpływa na jego grubość, z kolei od ilości biomasy na drobnoziarnistym materiale zależy ogólna szybkość procesu mikrobiologicznego w bioreaktorze. Z procesowego punktu widzenia, najbardziej istotną zmienną stanu jest stopień przereagowania związku węglowego, bowiem decyduje on o zdolności produkcyjnej aparatu. Na rys. 2 przedstawiono gałęzie stanów stacjonarnych $\alpha(\tau_0^c)$ i $L_b(\tau_0^c)$ bioreaktora fluidyzacyjnego dla procesu zużywania glukozy przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa*. Zgodnie z modelem zrywania biofilmu (5) w całym przedziale średniego czasu przebywania cieczy w instalacji, mamy do czynienia z jednokrotnymi stabilnymi stanami stacjonarnymi. Tą samą cechą charakteryzują się gałęzie uzyskane przy użyciu modelu zrywania (6). Z kolei w charakterystyce stacjonarnej wyznaczonej przy użyciu modelu (7) występuje obszar wielokrotności stanów stacjonarnych. Liniami ciągłymi na rys. 2 przedstawiono stabilne stany stacjonarne, natomiast linie przerywane oznaczają stany niestabilne.



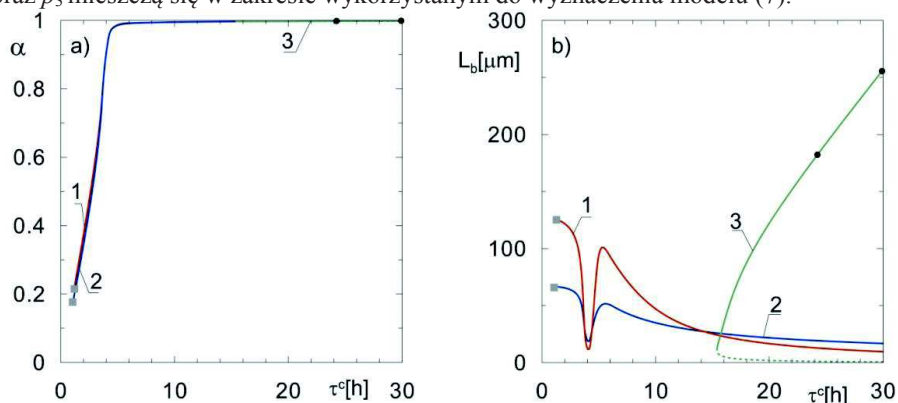
Rys. 2 Gałęzie stanów stacjonarnych $\alpha(\tau^c)$ i $L_b(\tau^c)$ trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego w procesie zużywania glukozy przez bakterie *Pseudomonas aeruginosa*; linie „1” – model zrywania biofilmu (5);

linie „2” – model zrywania biofilmu (6); linie „3” – model zrywania biofilmu (7); $\zeta = 0.2$; $\zeta = 0.9$;

$d_0 = 360 \mu\text{m}$; (symbole szarych kwadratów oznaczają spełnienie warunku $u_c = u_t$)

Fig. 2. Steady-state branches of the fluidized-bed bioreactor for glucose utilization by *Pseudomonas aeruginosa*; lines „1” – biofilm detachment model (5); lines „2” – biofilm detachment model (6); lines „3” – biofilm detachment model (7); $\zeta = 0.2$; $\zeta = 0.9$; $d_0 = 360 \mu\text{m}$ (at grey squares the condition $u_c = u_t$ is fulfilled)

Pomiędzy wynikami uzyskanymi przy użyciu pierwszych dwóch modeli istnieją jedynie różnice ilościowe. Zgodnie z modelami (5) i (6) grubość biofilmu monotonicznie rośnie wraz ze spadkiem wartości τ_0^c (rys. 2b, linie „1” i „2”), co wynika ze zmniejszenia stopnia przereagowania związku węglowego (rys. 2a, linie „1” i „2”) i tym samym zwiększenia dostępności tego substratu dla mikroorganizmów w biofilmie. W przeciwieństwie do modeli (5) i (6), na gałęzi stanów stacjonarnych $L_b(\tau_0^c)$ otrzymanych przy użyciu modelu (7) obserwuje się spadek grubości biofilmu wraz ze spadkiem τ_0^c (linia ciągła „3” na rys. 2b). Wynika to ze wzrostu szybkości zrywania biofilmu powodowanego wzrostem prędkości cieczy w aparacie. Taką zależność wykazano w pracy [7]. Zgodnie z modelami (5) i (6) prędkość cieczy nie ma wpływu na szybkość zrywania biofilmu. Należy pamiętać, że model empiryczny może być stosowany jedynie w zakresie zmienności parametrów procesowych, na podstawie których zostały wyznaczone stałe w równaniu (7). Z tego względu dokonano oceny stosowalności tego modelu. Pomiędzy czarnymi symbolami na gałęziach stanów stacjonarnych (rys. 2a i 2b, linie 3) znajdują się te stany, dla których wartości p_1 , p_2 oraz p_3 mieszczą się w zakresie wykorzystanym do wyznaczenia modelu (7).



Rys. 3 Gałęzie stanów stacjonarnych $\alpha(\tau^c)$ i $L_b(\tau^c)$ trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego w procesie degradacji fenolu przez bakterie *Pseudomonas putida*; linie „1” – model zrywania biofilmu (5); linie „2” – model zrywania biofilmu (6); linie „3” – model zrywania biofilmu (7); $\zeta = 0.2$; $\zeta = 0.9$; $d_0 = 360 \mu\text{m}$ (symbole szarych kwadratów oznaczają spełnienie warunku $u_c = u_t$)

Fig. 3. Steady-state branches of the fluidized-bed bioreactor for phenol degradation by *Pseudomonas putida*; lines „1” – biofilm detachment model (5); lines „2” – biofilm detachment model (6); lines „3” – biofilm detachment model (7); $\zeta = 0.2$; $\zeta = 0.9$; $d_0 = 360 \mu\text{m}$ (at grey squares the condition $u_c = u_t$ is fulfilled)

Na rys. 3 przedstawiono gałęzie stanów stacjonarnych bioreaktora fluidyzacyjnego w procesie degradacji fenolu przez bakterie *Pseudomonas putida*. Podobnie, jak dla wcześniej omawianego procesu zużywania glukozy, w charakterystyce stacjonarnej wyznaczonej przy użyciu dwóch pierwszych modeli, tj. (5) i (6), występują jedynie

różnice ilościowe. Zależność $\alpha(\tau_0^c)$ otrzymana według obu modeli jest praktycznie taka sama (rys. 3a, linie „1” i „2”). Minimum na krzywych $L_b(\tau_0^c)$ spowodowane jest wyczerpaniem tlenu rozpuszczonego w cieczy [5]. Zgodnie z modelem (7) grubość biofilmu maleje ze spadkiem τ_0^c (rys. 3b, linia „3”), co spowodowane jest wzrostem prędkości cieczy w bioreaktorze. Również dla tego przykładu procesowego oceniono zakres stosowalności empirycznego modelu zrywania biofilmu. Pomiędzy czarnymi symbolami (rys. 3a i 3b, linie „3”) znajdują się stany stacjonarne, dla których wartości p_1 , p_2 oraz p_3 mieszczą się w zakresie wykorzystanym do wyznaczenia modelu (7). W analizowanych przykładach procesowych model empiryczny może być stosowany jedynie dla średnich czasów przebywania cieczy powyżej 25 h i 24 h, odpowiednio dla zużycia glukozy i degradacji fenolu.

WNIOSKI

W artykule określono właściwości stacjonarne trójfazowego bioreaktora fluidyzacyjnego do procesów aerobowych. Wyniki uzyskano dla dwóch wybranych procesów mikrobiologicznych oraz dla trzech modeli zrywania biofilmu. Uzyskane wyniki dowodzą, że w modelu matematycznym zrywania biofilmu konieczne jest uwzględnienie prędkości przepływu cieczy w aparacie. Zgodnie z modelami (5) i (6), które nie uwzględniają wpływu tego parametru, grubość biofilmu rośnie ze spadkiem średniego czasu przebywania cieczy w bioreaktorze. Wyniki uzyskane przy użyciu modelu empirycznego (7) dowodzą, że grubość biofilmu maleje ze wzrostem średniego czasu przebywania. Omawiany model empiryczny ma ograniczone zastosowanie ze względu na wąski zakres parametrów procesowych, na podstawie których wyznaczone zostały stałe w równaniu (7). Nie powinno się go zatem stosować do określania gałęzi stanów stacjonarnych bioreaktorów fluidyzacyjnych.

OZNACZENIA

a_s	– zewnętrzna powierzchnia właściwa biofilmu (m^{-1}) specific external biofilm surface area (m^{-1})
ak_c	– objętościowy współczynnik wymiany masy pomiędzy fazą gazową i ciekłą (h^{-1}) gas-liquid volumetric mass transfer coefficient (h^{-1})
Bi_i	– liczba Biota, ($i = A, T$) Biot number, ($i = A, T$)
c_A, c_B, c_T	– stężenie masowe substratu węglowego, biomasy i tlenu ($kg \cdot m^{-3}$) mass concentration of carbonaceous substrate, biomass and oxygen, respectively ($kg \cdot m^{-3}$)
d_0	– średnica drobnociarnego materiału (m) diameter of a solid carrier (m)

d_b	– średnica bioziarna (m) biocarrier diameter (m)
D_e	– efektywny współczynnik dyfuzji w biofilmie ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$) effective diffusion coefficient in biofilm ($\text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)
F_V	– objętościowe natężenie przepływu ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) volumetric flow rate ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
H	– wysokość złoża fluidalnego (m) total height of the fluidized bed (m)
k_o	– szybkość obumierania mikroorganizmów (h^{-1}) decay rate coefficient (h^{-1})
k_{det}	– stała szybkości zrywania (h^{-1} lub $\text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) biofilm detachment rate coefficient (h^{-1} or $\text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
k_s	– współczynnik wnikania masy pomiędzy cieczą i biofilmem ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) liquid-biofilm mass transfer coefficient ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
K	– stała równowagi gaz-ciecz gas-liquid interphase equilibrium constant
L_b	– grubość biofilmu (m) thickness of the biofilm (m)
r_A, r_T	– szybkość zużywania substratu węglowego oraz tlenu ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) uptake rate of carbonaceous substrate and oxygen, respectively ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)
r_B	– szybkość wzrostu biomasy ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$) growth rate of biomass ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)
r_{det}	– szybkość zrywania biofilmu ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) detachment rate of biomass ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)
r_{det}^s	– powierzchniowa szybkość zrywania biofilmu ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) surface detachment rate of biomass ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
r_0	– promień ziarna inertnego materiału (m) radius of the carrier particle (m)
u	– prędkość pozorna ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) superficial velocity ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
u_{0g}	– pozorna prędkość powietrza ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) superficial air velocity ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
V	– objętość (m^3) volume (m^3)
x_a	– ułamek aktywnej biomasy w biofilmie fraction of active biomass in the biofilm
z	– współrzędna bezwymiarowa w biofilmie dimensionless coordinate in the biofilm
α	– stopień przereagowania substratu węglowego degree of conversion of the carbonaceous substrate
β	– bezwymiarowe stężenie biomasy w fazie ciekłej dimensionless concentration of biomass in liquid phase

γ	– bezwymiarowe stężenie tlenu w fazie ciekłej dimensionless concentration of oxygen in liquid phase
δ	– bezwymiarowe stężenie tlenu w biofilmie dimensionless concentration of oxygen in the biofilm
ε_g	– stopień zatrzymania gazu w układzie wielofazowym gas hold-up in the multi-phase system
ζ	– ułamek ciała stałego w cieczy fraction of carrier particles in the liquid
η	– bezwymiarowe stężenie substratu węglowego w biofilmie dimensionless concentration of carbonaceous substrate in the biofilm
ϑ	– współczynnik zagęszczania biomasy biomass thickening coefficient
ξ	– stopień recyrkulacji cieczy recirculation ratio of the liquid
ρ_b	– gęstość biofilmu ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) biofilm density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\bar{\rho}_b$	– średnia gęstość biofilmu ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) average biofilm density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_0	– gęstość inertnego materiału ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) density of solid carrier ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
τ_0^c	– średni czas przebywania cieczy w instalacji (h) mean residence time of the liquid in the installation (h)
Φ	– moduł Thielego Thiele modulus

INDEKSY GÓRNE

b	– biofilm biofilm
c	– faza ciekła liquid phase
g	– faza gazowa gas phase

INDEKSY DOLNE

A, B, T	– odnosi się odpowiednio do substratu węglowego, biomasy oraz tlenu refers to carbonaceous substrate, biomass and oxygen, respectively
f	– odnosi się do strumienia zasilającego refers to feed stream
r	– odnosi się do strumienia recyrkulowanego refers to recirculated stream

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Lapidou C.S.S., 2014. Erosion probability for biofilm modeling: analysis of trends, *Desalin. Water Treat.* 52(34-36), 6342–6347. DOI:10.1080/19443994.2013.822336.
- [2] Shetty K.V., Yarangali S.B., Srinikethan G., 2013. Biodegradation of phenol using immobilized nocardia hydrocarbonoxydants in a pulsed plate bioreactor: Effect of packed stages, cell carrier loading, and cell acclimatization on startup and steady-state behavior, 17 (4), 252–263. DOI:10.1080/10889868.2013.827618.
- [3] Park Y., Davis M.E., Wallis D.A., 1984. Analysis of a continuous, aerobic, fixed-film bioreactor. II. Dynamic behavior., *Biotechnol. Bioeng.* 26(5), 468–476. DOI:10.1002/bit.260260510.
- [4] Lapidou C.S.S., Spyrou L.A.A., Aravas N., Rittmann B.E.E., 2014. Material modeling of biofilm mechanical properties, *Math. Biosci.* 251(1), 11–15. DOI:10.1016/j.mbs.2014.02.007.
- [5] Skoneczny S., Stryjewski W., Bizon K., Tabiś B., 2017. Three-phase fluidized bed bioreactor modelling and simulation, *Biochem. Eng. J.* 121, 118–130. DOI:10.1016/j.bej.2017.01.017.
- [6] Wanner O., Gujer W., 1986. A multispecies biofilm model, *Biotechnol. Bioeng.* 28 (3) 314–328. DOI:10.1002/bit.260280304.
- [7] Nicoletta C., Chiarle S., R. Di Felice, M. Rovatti, 1997. Mechanisms of biofilm detachment in fluidized bed reactors, *Water Sci. Technol.* 36(1), 229 LP-235. DOI: 10.1016/S0273-1223(97)00329-6.
- [8] Beyenal H., Chen S.N., Lewandowski Z., 2003. The double substrate growth kinetics of *Pseudomonas aeruginosa*, *Enzyme Microb. Technol.* 32(1), 92–98. DOI:10.1016/S0141-0229(02)00246-6.
- [9] Seker S., Beyenal H., Salih B., Tanyolac A., 1997. Multi-substrate growth kinetics of *Pseudomonas putida* for phenol removal, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47(5), 610–614. DOI: 10.1007/s002530050982.

SZYMON SKONECZNY

THE INFLUENCE OF BIOFILM DETACHMENT MODEL ON STEADY-STATE PROPERTIES OF
A THREE-PHASE FLUIDIZED-BED BIOREACTOR

Three-phase fluidized-bed bioreactors are commonly used in the industry, for example in wastewater treatment, yeast culture or drug synthesis. Strongly developed interphase area and simple construction are ones of advantages of these devices. The possibility to separate mean residence time of the liquid from the mean residence time of the biomass is also very advantageous. Biofilm detachment is one of important phenomena proceeding in the vessel. It is based on transport of biomass from the biofilm to the liquid phase of the fluidized bed. Numerous studies indicate that biofilm detachment strongly influences stationary properties of bioreactors. The quantitative description of this process is however difficult due its complexity. In the study, stationary characteristics of the fluidized-bed bioreactor was determined with the use of three mathematical models of biofilm detachment. Own mathematical model of the three-phase fluidized-bed bioreactor was used. The model takes into account partial recirculation of the biomass and its thickening, external mass transfer resistances and distributions of density of the biofilm, distributions of effective diffusion coefficients in the biofilm and microbiological process both in the liquid and biofilm. In the first biofilm detachment model, it is assumed that the detachment rate is proportional to the square of the biofilm thickness. In the second one, the biofilm detachment rate is proportional to the biofilm mass formed on inert particles. The third model is an empirical one, which was determined based on dimensional analysis. Simulations were carried out for two chosen microbiological processes, i.e. for aerobic utilization of glucose by *Pseudomonas aeruginosa* bacteria and aerobic phenol degradation by *Pseudomonas putida*. It was shown that depending on the accepted model, quantitative or qualitative

differences occur in the steady-state characteristics of the bioreactor. According to the empirical model, the biofilm thickness decreases with the decrease of mean residence time of the liquid. It is caused by the increase in biofilm detachment rate due the increase in the liquid velocity. According to the two other models the decrease in mean residence time cause the increase in the biofilm thickness. The applicability of the empirical model is however limited by narrow range of process parameters based on which the model coefficients were obtained and therefore it is not suitable for the determination of steady-state branches.

Received: 21.09.2018

Accepted: 24.10.2018

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOŁTYS

TEORETYCZNA ANALIZA ZATEŻANIA METANU W POWIETRZU WENTYLACYJNYM KOPALŃ W PROCESACH ADSORPCJI ZMIENNOCIŚNIENIOWEJ I MEMBRANOWYM

Instytut Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Celem pracy było określenie, poprzez wielowariantowe obliczenia symulacyjne, możliwości zateżenia metanu w mieszaninie z azotem w procesie adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA) i procesie membranowym. W przypadku procesu PSA, w którym adsorbentem był węgiel aktywny Takeda G2X7/12, określono zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym i sprawności odzysku CH_4 od podstawowych parametrów ruchowych. Stwierdzono, że w symulowanym procesie można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co umożliwia jego wykorzystanie w turbinach gazowych na paliwo ubogie. W przypadku procesu membranowego symulowano pracę modułu UBE CO-C05, określając zależność między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Stwierdzono, że w module tym można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu metanu 0,5%, które jest wystarczające z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.

Słowa kluczowe: adsorpcja zmiennociśnieniowa, separacja membranowa, metan z powietrza wentylacyjnego kopalń (VAM)

In this study the enrichment of methane in ventilation air by pressure swing adsorption (PSA) and by membrane separation was investigated theoretically. In the case of the PSA process, which uses Takeda G2X7/12 activated carbon, the impact of various process parameters on the concentration of CH_4 in the enriched gas and methane recovery was determined. It was found that the PSA process can provide a gaseous stream containing ~1 vol. % of CH_4 with a high methane recovery (~90%). Such a stream may be used in lean-fuel turbines. In the case of the membrane process the UBE CO-C05 module was used and the relationship between the concentration of methane and its recovery, the pressure of feed gas and the permeation number was determined. It was found that in such a process the enriched stream containing ~0.5 vol. % of methane can be produced, which should ensure the recovery of heat when fed to a thermal reverse-flow reactor.

Keywords: pressure swing adsorption, membrane separation, ventilation air methane (VAM)

1. WPROWADZENIE

Jedną z bardziej istotnych kwestii o znaczeniu ekologicznym i gospodarczym, będącą przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków badawczych, jest sprawa zagospodarowania metanu emitowanego z powietrzem wentylacyjnym, opuszczającym szyby kopalń węgla kamiennego. Zasadnicza trudność związana jest w tym przypadku z faktem, że metan występuje w bardzo małych stężeniach w potężnej masie balastu. W kopalniach krajowych z pojedynczego szybu odprowadza się od 270 000 do 1 400 000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ mieszaniny powietrzno-metanowej o średnim stężeniu metanu wynoszącym około 0,3% obj. [1-2]. W IIC PAN opracowano technologię utleniania metanu z powietrza wentylacyjnego w niekatalitycznym, termicznym reaktorze rewersyjnym [2-3]. Wykazano, że reaktor taki może pracować autotermicznie już przy stężeniach metanu wynoszących 0,2% obj., jednak utylizacja wydzielanego ciepła jest możliwa przy stężeniach CH_4 wyższych od 0,4% obj. [2]. Wykorzystanie w tym przypadku energii zawartej w metanie emitowanym z powietrzem wentylacyjnym wiąże się zatem z koniecznością podwyższenia stężenia CH_4 w gazie zasilającym reaktor rewersyjny do poziomu wyższego niż 0,4% obj. Naturalnym sposobem zwiększenia stężenia CH_4 w powietrzu wentylacyjnym wydawać się może mieszanie go z wysokostężonym strumieniem gazu z odmetanowania. Metan z odmetanowania jest jednak już w polskich kopalniach wykorzystywany na szereg sposobów [4]. Alternatywą jest mieszanie powietrza wentylacyjnego z gazem ziemnym bądź zateżanie metanu metodami separacyjnymi. W tym drugim przypadku interesującą opcją wydają się procesy membranowe [5-6] lub proces adsorpcji zmiennociśnieniowej (PSA – pressure swing adsorption), opracowany w Instytucie na potrzeby wydzielania CO_2 ze strumieni spalin [7], przystosowany do zateżania niskostężonych zanieczyszczeń w powietrzu [8].

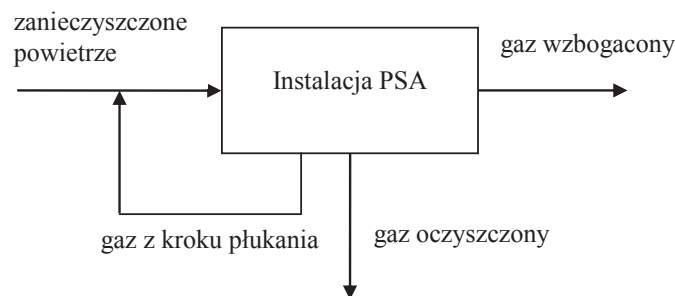
Celem zaprezentowanych w tej pracy badań było określenie możliwości zateżania metanu w mieszaninie z azotem w procesie PSA i membranowym. Przedstawiono w związku z tym wyniki wielowariantowych obliczeń symulacyjnych procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej z węglem aktywnym Takeda G2X7/12 jako adsorbentem oraz procesu membranowego opartego o komercyjny moduł CO–C05 firmy UBE, w których gazem zasilającym była sucha mieszanina azotu (99,8% obj.) i metanu (0,2% obj.) o natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$.

2. ZATEŻANIE METANU W PROCESIE PSA

2.1. ZAŁOŻENIA DO OBLICZEŃ

Schemat blokowy symulowanego procesu PSA do zateżania metanu w powietrzu wentylacyjnym przedstawiono na rysunku 1. Biorąc pod uwagę zbliżone pojemności adsorpcyjne azotu i tlenu na węglach aktywnych [9] założono, że rozdzielana będzie dwuskładnikowa mieszanina zawierająca azot i 0,2% obj. metanu, o nominalnym natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ i ciśnieniu 110 kPa. Instalację PSA opuszcza stru-

mieñ gazu oczyszczonego oraz strumieñ gazu wzbogaconego, którego część wykorzystuje się w procesie PSA, a reszta jest odprowadzana jako produkt. Założono, że ta część gazu oczyszczonego, która jest odprowadzana w krokach płukania gazem wzbogaconym, będzie zawracana na wlot instalacji PSA w celu poprawy sprawności odzysku metanu.



Rys. 1. Schemat blokowy symulowanego procesu PSA do zateżania metanu w powietrzu
Fig. 1. Block diagram of the simulated PSA process for the enrichment of methane in air

Przyjęto, że na cykl procesu PSA składają się następujące, realizowane sekwencyjnie kroki: zasilanie mieszaniną CH_4/N_2 , współprądowe rozprężanie, płukanie złoża strumieniem gazu wzbogaconego, przeciwprądowe rozprężanie, próżniowa regeneracja złoża adsorbentu oraz sprężanie częścią strumienia gazu oczyszczonego. Kroki zasilania, płukania i regeneracji próżniowej są prowadzone pod stałym ciśnieniem. W pozostałych krokach ciśnienie rośnie lub maleje. Założono też, że proces będzie prowadzony w instalacji PSA składającej się z 4 kolumn o średnicy 2 m i wysokości 4 m, wypełnionych węglem aktywnym Takeda G2X7/12. W obliczeniach wykorzystano model matematyczny procesu PSA przedstawiony w pracy [10], który został zaimplementowany w środowisku gPROMS. Do opisu równowagi adsorpcji składników rozdzielanej mieszaniny zastosowany został model multi-site Langmuir:

$$\frac{q_i^*}{q_{si}^*} = n_i b_i y_i p \left[1 - \sum_{j=1}^2 \frac{q_j^*}{q_{sj}^*} \right]^{n_i} \quad (1)$$

$$b = b_0 \cdot \exp\left(\frac{Q_{mL}}{T}\right) \quad (2)$$

W tabelach 1-3 przedstawiono podstawowe dane do obliczeń (parametry złoża adsorbentu, współczynniki izoterm adsorpcji i transportu masy oraz ciepła adsorpcji). Schemat instalacji PSA oraz przebieg cyklu przedstawiono w pracy [8].

Tab. 1. Współczynniki izotermy multi-site Langmuir
Tab. 1. Coefficients of the multi-site Langmuir isotherm

Gaz	q_s mol kg^{-1}	b_0 bar^{-n}	Q_{mL} K	n
N ₂	5,718	$3,712 \cdot 10^{-5}$	1948,9	2,822
CH ₄	6,633	$2,207 \cdot 10^{-5}$	2501,3	3,187

Tab. 2. Współczynniki transportu masy i całkowite ciepła adsorpcji
Tab. 2. Mass transfer coefficients and integral heats of adsorption

Gaz	CH ₄	N ₂
k, s ⁻¹	$2,40 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
ΔH , kJ mol ⁻¹	15,61	13,16

Tab. 3. Właściwości złoża adsorbentu
Tab. 3. Properties of the adsorbent bed

ρ_u , kg m ⁻³	518,5
d_s , mm	2,0
ϵ	0,433
ϵ_s	0,567
c_s , J kg ⁻¹ K ⁻¹	1046,5

2.2. WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH

Wyniki symulacji numerycznych procesu zatężania CH₄ w mieszaninie z powietrzem przy zastosowaniu węgla aktywnego Takeda G2X7/12 przedstawiono zbiorczo w tabeli 4 oraz na rysunkach 2-6. Podane tam wartości dotyczą cyklicznego stanu ustalonego, który był osiągany po około 100 cyklach PSA. Sprawność odzysku metanu była definiowana następująco:

$$\eta_{CH_4} = \frac{(V_{Prod} - V_{PŁ}^{wlot}) [CH_4]_{Rl+Reg}^{wylot}}{(V_Z^{wlot} - V_{PŁ}^{wylot}) [CH_4]_{VAM}^{wlot}} \quad (3)$$

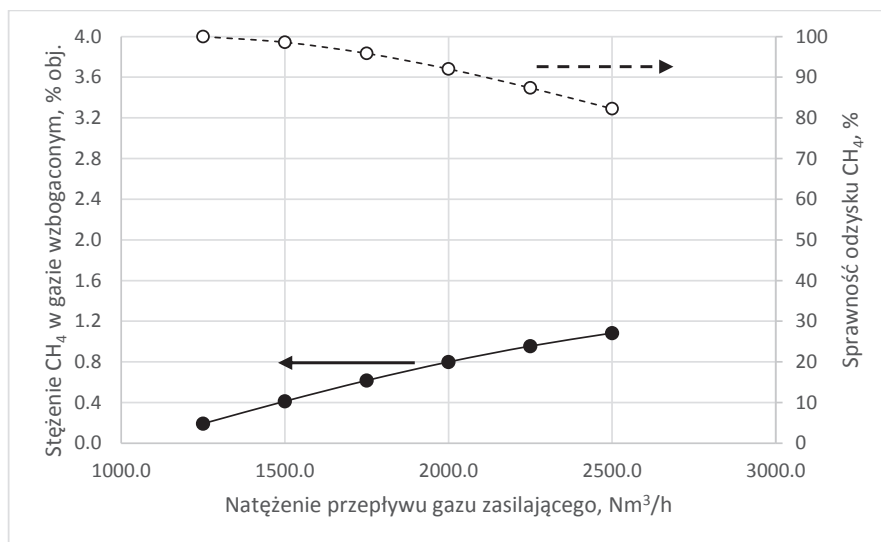
Na rysunku 2 przedstawiono stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH₄ w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w krokach płukania i regeneracji (przypadki 5 oraz 10-14 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, dwukrotny wzrost natężenia przepływu przynosi prawie sześciokrotny wzrost stężenia metanu w gazie wzbogaconym przy stosunkowo niewielkim spadku sprawności odzysku (z blisko 100 do 80%).

Na rysunku 3 przedstawiono stężenie metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawność odzysku CH₄ w funkcji natężenia przepływu gazu regenerującego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w kroku płukania oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 1-7 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, w analizowanym procesie można uzyskać ponad sześciokrotne wzbogacenie w metan przy sprawności odzysku przekraczającej 85%. Gdyby założyć, że stężenie metanu ma być zwiększone tylko do

około 1% obj., co mogłoby być wystarczające z punktu widzenia opłacalności generowania energii elektrycznej w turbinach na paliwo ubogie [11], to w przypadku węgla Takeda G2X7/12 odzyskiwano by już 90% metanu doprowadzanego do procesu.

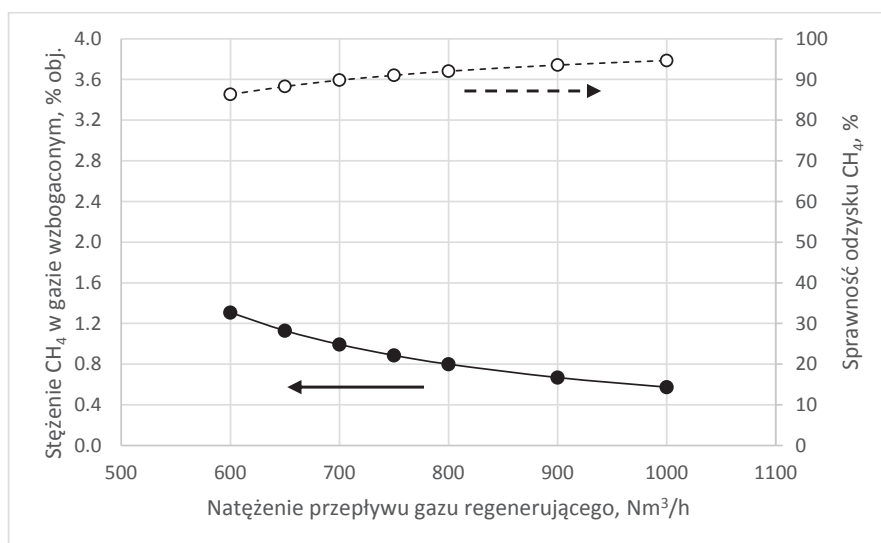
Tab.4. Wyniki symulacji numerycznych procesu zażęzania metanu
Tab.4. Results of simulations concerning the PSA process for the enrichment of methane

L.p.	Krok	p_{Reg}	V_Z^{wlot}	V_{Reg}^{wlot}	V_{PL}^{wlot}	$[CH_4]_{Rj+Reg}^{wylot}$	V_{Prod}	V_{PL}^{wylot}	η_{CH_4}
	s	kPa	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	% obj	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	$Nm^3 \cdot h^{-1}$	%
1	120	10	2000	600	1000	1,31	1127,4	1036,4	86,4
2	120	10	2000	650	1000	1,13	1150,7	1037,4	88,3
3	120	10	2000	700	1000	0,99	1174,2	1038,0	89,8
4	120	10	2000	750	1000	0,88	1197,9	1038,1	91,0
5	120	10	2000	800	1000	0,80	1221,7	1039,9	92,0
6	120	10	2000	900	1000	0,67	1269,5	1039,6	93,6
7	120	10	2000	1000	1000	0,57	1317,4	1039,9	94,7
8	120	15	2000	800	1000	0,96	1166,3	1038,5	83,4
9	120	5	2000	800	1000	0,66	1278,8	1039,3	96,4
10	120	10	2250	800	1000	0,95	1222,1	1038,3	87,4
11	120	10	2500	800	1000	1,08	1222,4	1037,8	82,3
12	120	10	1750	800	1000	0,62	1221,1	1039,7	95,9
13	120	10	1500	800	1000	0,41	1220,2	1040,5	98,6
14	120	10	1250	800	1000	0,19	1218,3	1041,1	100,0
15	100	10	2000	800	1000	0,52	1349,9	1048,3	95,3
16	80	10	2000	800	1000	0,35	1524,5	1057,4	97,6
17	60	10	2000	800	1000	0,24	1780,5	1058,7	99,4
18	140	10	2000	800	1000	1,35	1125,1	1029,6	87,0
19	120	10	2000	600	950	1,04	1123,3	988,3	88,9
20	120	10	2000	600	900	0,87	1120,1	939,5	90,5
21	120	10	2000	600	850	0,76	1117,4	890,3	91,5



Rys. 2. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji natężenia przepływu gazu zasilającego na wlocie do instalacji PSA (przypadki 5,10-14 w tabeli 4)

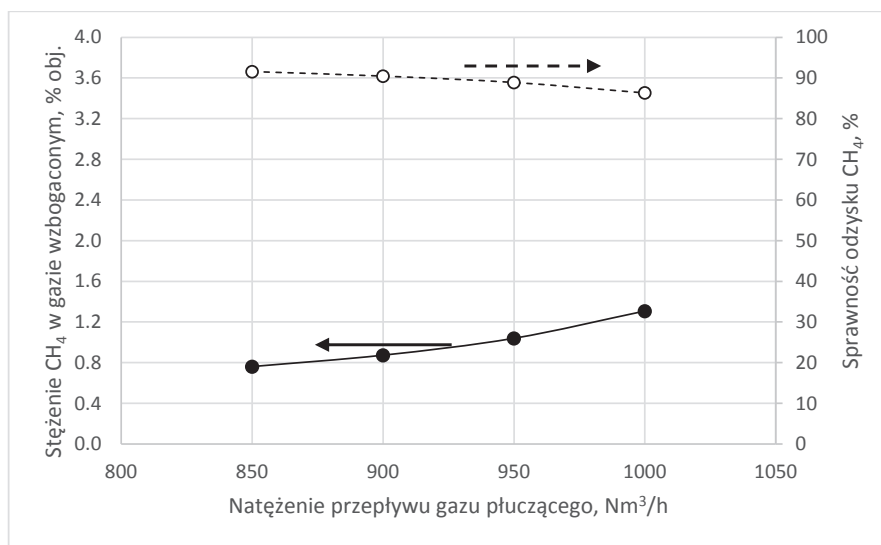
Fig. 2. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. feed gas flowrate at the inlet to the PSA installation (Runs 5,10-14 in Table 4)



Rys. 3. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji wlotowego natężenia przepływu gazu regenerującego (przypadki 1-7 w tabeli 4)

Fig. 3. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. inlet gas flowrate in the regeneration step of PSA cycle (Runs 1-7 in Table 4)

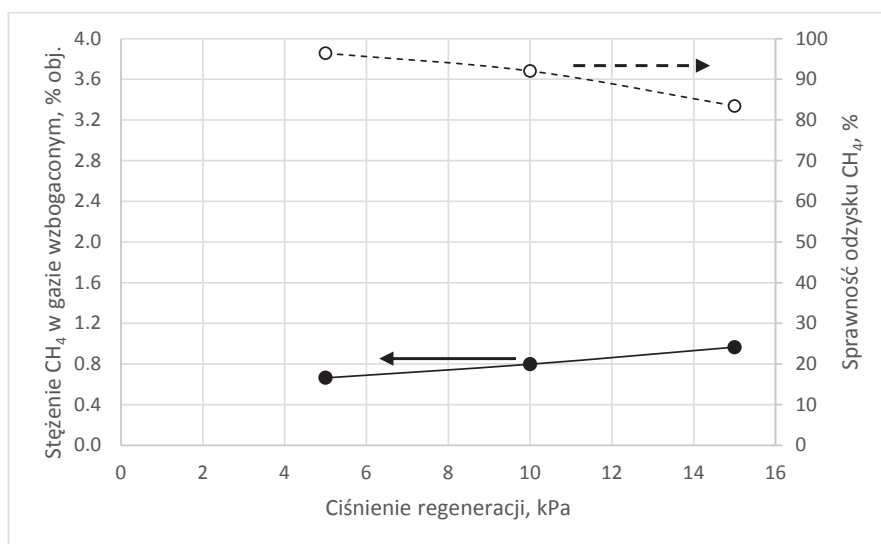
Na rysunku 4 przedstawiono z kolei stężenie i sprawność odzysku CH_4 w funkcji natężenia przepływu gazu płuczącego przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w kroku regeneracji oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 1 oraz 19-21 w tabeli 4). Jak można zauważyć, przepływ gazu wzbogaconego na wlocie w kroku płukania bardzo silnie wpływa na stężenie metanu. Zwiększenie tego parametru o około 18% prowadzi do wzrostu stężenia metanu w produkcie o ponad 72% przy spadku sprawności odzysku o niespełna 6 punktów procentowych.



Rys. 4. Stężenie i sprawność odzysku CH_4 w gazie wzbogaconym w funkcji wlotowego natężenia przepływu gazu płuczącego (przypadki 1, 19-21 w tabeli 4)

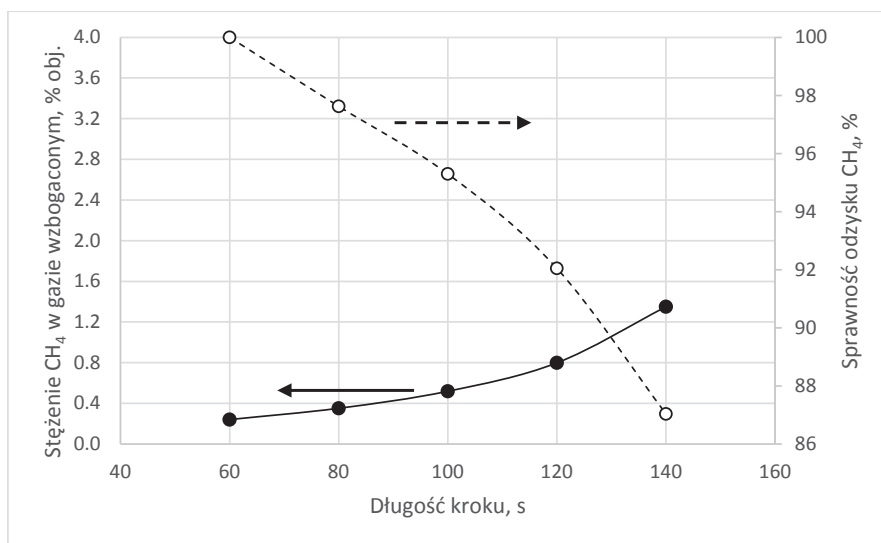
Fig. 4. Recovery and concentration of CH_4 in the enriched gas vs. inlet gas flowrate in the purge step of PSA cycle (Runs 1, 19-21 in Table 4)

Zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH_4 od ciśnienia regeneracji przedstawiono na rysunku 5 (przypadki 5, 8 i 9 w tabeli 4). Jak można zaobserwować, wzrost ciśnienia regeneracji, którego wartość będzie znacząco wpływać na zużycie energii elektrycznej w procesie, prowadzi jednocześnie do zwiększenia stężenia CH_4 i spadku sprawności odzysku metanu, co jest bezpośrednio związane ze znacznym zmniejszeniem się ilości gazu wzbogaconego. Jednak dla węgla Takeda G2X7/12 zwiększenie ciśnienia regeneracji w celu obniżenia nakładu energetycznego związanego z zateżaniem metanu wydaje się uzasadnione, gdyż stężeniu CH_4 wynoszącym ok. 1% obj. towarzyszy sprawność odzysku metanu na stosunkowo wysokim poziomie ok. 83%.



Rys. 5. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji ciśnienia regeneracji (przypadki 5, 8, 9 w tabeli 4)

Fig. 5. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. regeneration pressure (Runs 5, 8, 9 in Table 4)



Rys. 6. Stężenie i sprawność odzysku CH₄ w gazie wzbogaconym w funkcji długości kroku cyklu PSA (przypadki 5, 15-18 w tabeli 4)

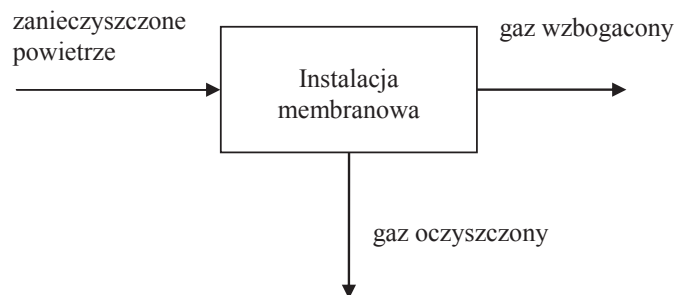
Fig. 6. Recovery and concentration of CH₄ in the enriched gas vs. the length of a single step of PSA cycle (Runs 5, 15-18 in Table 4)

Na rysunku 6 zaprezentowano wpływ długości kroku cyklu PSA na stężenie i sprawność odzysku CH_4 przy ustalonym natężeniu przepływu gazu w krokach regeneracji, płukania oraz na wlocie do instalacji PSA (przypadki 5 oraz 15-18 w tabeli 4). Jak widać na tym rysunku, wydłużanie czasu trwania kroku w instalacji PSA od 60 do 100 s prowadzi z jednej strony do monotonicznego wzrostu wzbogacenia w metan, a z drugiej do spadku sprawności odzysku metanu. Gdy długość kroku przekracza 100 s, następuje znaczący skok stężenia metanu, jednak przy znaczącym spadku sprawności odzysku.

3. ZATEŻANIE METANU W PROCESIE MEMBRANOWYM

3.1. ZAŁOŻENIA DO OBLICZEŃ

Schemat blokowy symulowanego procesu membranowego do zateżania metanu w powietrzu wentylacyjnym przedstawiono na rysunku 7. Założono, że rozdzielana będzie mieszanina o natężeniu przepływu $2000 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ($89,206 \text{ kmol/h}$) zawierająca azot (99,8% obj.) i metan (0,2% obj.), a moduł membranowy opuszcza strumień gazu oczyszczonego (permeat) oraz strumień gazu wzbogaconego (retentat).



Rys. 7. Schemat blokowy symulowanego procesu membranowego do zateżania metanu w powietrzu
Fig. 7. Block diagram of the simulated membrane process for the enrichment of methane in air

W obliczeniach wykorzystano model matematyczny i symulator numeryczny, opracowane w latach ubiegłych dla przypadku tłokowego przepływu po stronie zasilania i swobodnego odpływu permeatu [12]. Założono, że ciśnienie po stronie permeatu będzie wynosić 1 bar, a idealny współczynnik rozdziału CH_4/N_2 jest równy 0,529. Współczynnik ten został wyznaczony doświadczalnie dla modułu UBE CO-C05 [5-6]. Zmienianymi w symulacjach parametrami były ciśnienie po stronie zasilania oraz bezwymiarowa liczba permeacji (R):

$$R = \frac{A \cdot Q_{\text{N}_2} \cdot p_z}{N_z} \quad (4)$$

Przy ustalonych wartościach współczynnika permeacji (Q_{N_2}), ciśnienia po stronie zasilania (p_z) oraz natężenia przepływu gazu zasilającego (N_z) zmiana liczby permeacji

obrazuje zmianę powierzchni modułu membranowego. Ciśnienie zasilania zmieniano w zakresie od 1,25 do 3 bar z krokiem 0,25 bar, a jego wartość obrazuje też bezpośrednio w tym przypadku wartość stosunku ciśnień po stronie zasilania i permeatu.

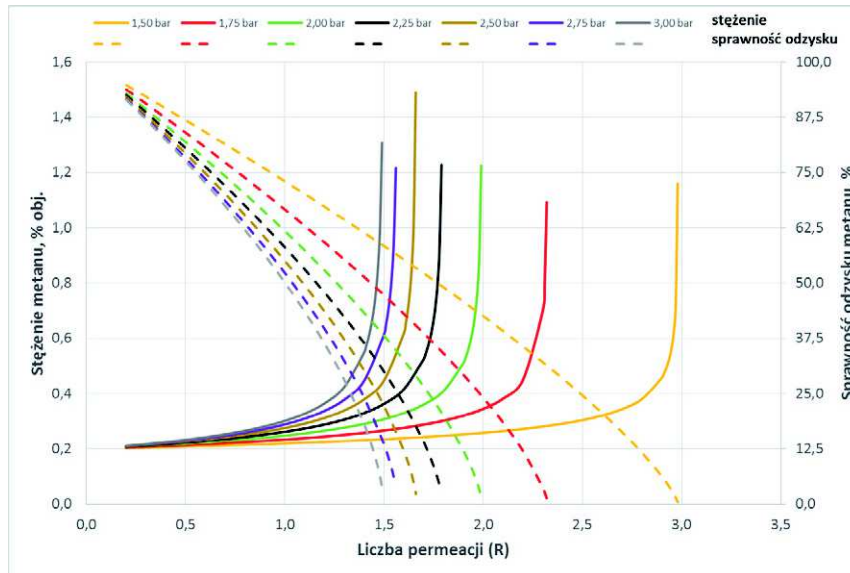
3.2. WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH

Wyniki symulacji numerycznych procesu zateżnienia CH_4 w mieszaninie z powietrzem przy zastosowaniu modułu UBE CO-C05 przedstawiono na rysunkach 8 i 9. Sprawność odzysku metanu jest wyrażona równaniem:

$$\eta_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{Ret}}^{\text{wylot}}[\text{CH}_4]_{\text{Ret}}^{\text{wylot}}}{N_{\text{Z}}^{\text{wylot}}[\text{CH}_4]_{\text{Z}}^{\text{wylot}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

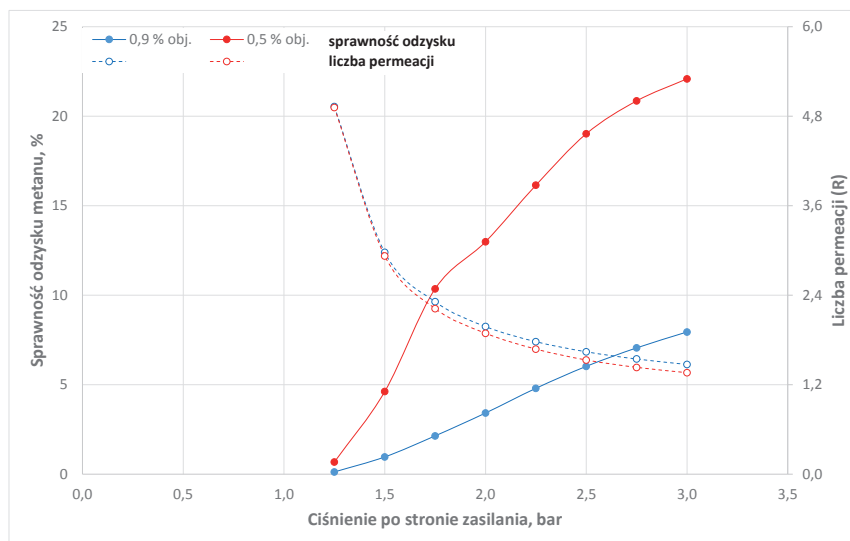
Rysunek 8 obrazuje związek między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Jak widać na tym rysunku, dzięki zwiększaniu liczby permeacji (powierzchni modułu membranowego) przy zadanym ciśnieniu po stronie zasilania można doprowadzić do zwiększenia stężenia metanu w gazie wzbogaconym, którym w tym przypadku jest retentat, do wartości przekraczającej 1% obj. Odbywa się to jednak kosztem radykalnego spadku sprawności odzysku CH_4 . Niezależnie od ciśnienia po stronie zasilania stężenie metanu w retentacie początkowo rośnie łagodnie ze wzrostem liczby permeacji do poziomu 0,35 - 0,4% obj., po czym zaczyna wzrastać bardzo silnie. Przyrost stężenia staje się asymptotyczny w pobliżu liczb permeacji odpowiadających powierzchni, przy której cały gaz przeszedłby na stronę permeatu. Odcinki łagodnego wzrostu stężenia znacznie się wydłużają, gdy spada ciśnienie po stronie zasilania. Oznacza to, że zmniejszenie ciśnienia zasilania z 1,75 do 1,5 bar wymagałoby zwiększenia powierzchni membrany o ponad 30%, by utrzymać stężenie CH_4 w retentacie na poziomie 0,4% obj. Natomiast w przypadku podobnej zmiany ciśnienia z 3 do 2,75 bar powierzchnia membrany musiałaby wzrosnąć już tylko o około 8%.

Na rysunku 9 zobrazowano zależność między sprawnością odzysku metanu, liczbą permeacji i ciśnieniem po stronie zasilania w sytuacji, gdy stężenie CH_4 w gazie wzbogaconym wynosi 0,5 i 0,9% obj. Jak widać wprost na tym rysunku, w rozważanym zakresie ciśnień zasilania 1,25-3 bar sprawność odzysku metanu rośnie ze wzrostem tego ciśnienia. Wzrostowi ciśnienia zasilania towarzyszy spadek liczby permeacji (czyli powierzchni membrany), zbliżony w przypadku obu poziomów wzbogacenia. Jakkolwiek jest możliwe uzyskanie w module UBE CO-C05 znaczącego wzbogacenia w metan (z 0,2 do 0,9% obj.), to sprawność odzysku jest bardzo mała i nie przekracza 10%. Znaczne zwiększenie sprawności odzysku uzyskuje się ograniczając stężenie metanu w retentacie do poziomu 0,5%, który mógłby być już wystarczający z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym [2]. Jak można też zauważyć na rysunku 9, innym korzystnym aspektem ograniczenia stopnia wzbogacenia jest niewielkie zmniejszenie powierzchni membrany przy ciśnieniach zasilania wyższych od 2 bar.



Rys. 8. Wpływ ciśnienia i liczby permeacji na stężenie i sprawność odzysku metanu

Fig. 8. The effect of pressure and the permeation number on the concentration and recovery of methane



Rys. 9. Zależność między sprawnością odzysku metanu, liczbą permeacji i ciśnieniem po stronie zasilania przy stężeniu metanu w gazie wzbogaconym wynoszącym 0,5 i 0,9% obj.

Fig. 9. Relationship between methane recovery, permeation number and feed gas pressure at methane concentration in the enriched gas of 0.5 and 0.9 vol. %

WNIOSKI

- Przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu zateżenia metanu (0,2% obj.) w mieszaninie z azotem (99,8% obj.) w czterokolumnowej instalacji do adsorpcji zmienności ciśnieniowej (PSA), wypełnionej węglem aktywnym Takeda G2X7/12. Określono zależność stężenia metanu w gazie wzbogaconym oraz sprawności odzysku CH_4 od takich parametrów ruchowych jak natężenia przepływu kluczowych strumieni gazowych, ciśnienie regeneracji oraz czas trwania kroku cyklu PSA. Stwierdzono, że w symulowanym procesie można, ze sprawnością odzysku przekraczającą 85%, uzyskać gaz wzbogacony zawierający ponad 1,2% obj. metanu.
- Na podstawie wykonanych symulacji numerycznych stwierdzono także, że dla różnych kombinacji parametrów ruchowych można z bardzo dużą sprawnością odzysku (~90%) uzyskiwać strumień gazowy o stężeniu metanu wynoszącym około 1% obj., co w świetle doniesień literaturowych umożliwia wykorzystanie takiego gazu w turbinach gazowych na paliwo ubogie.
- Przeprowadzono obliczenia symulacyjne procesu zateżenia metanu (0,2% obj.) w mieszaninie z azotem (99,8% obj.) w module membranowym UBE CO-C05, określając zależność między stężeniem metanu, sprawnością jego odzysku, ciśnieniem po stronie zasilania i liczbą permeacji. Stwierdzono, że w module tym, poprzez odpowiedni dobór stosunku ciśnień po stronie zasilania i permeatu oraz powierzchni modułu (obrazowanej przez liczbę permeacji), można uzyskać gaz wzbogacony o stężeniu 0,9% obj. lub wyższym, jednak przy bardzo niskiej sprawności odzysku, nie przekraczającej 10%. Stwierdzono ponadto, że sprawność odzysku można znacząco zwiększyć ograniczając stężenie CH_4 w gazie wzbogaconym do poziomu 0,5%, który mógłby być już wystarczający z punktu widzenia produkcji użytecznego ciepła w autotermicznym reaktorze rewersyjnym.
- W wyniku przeprowadzonych badań dopracowano narzędzia obliczeniowe oraz zgromadzono dane, które będą pomocne przy dalszych badaniach procesu zateżenia metanu w powietrzu wentylacyjnym emitowanym z szybów kopalń węglowych, w tym przy określaniu jego opłacalności energetycznej.

OZNACZENIA – SYMBOLS

A	– powierzchnia membrany, m^2 membrane area
b_0	– współczynnik w równaniu izotermy multisite Langmuir, bar^{-n} coefficient of the multisite Langmuir isotherm
c	– ciepło właściwe, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ specific heat capacity
d_s	– średnica ziarna adsorbentu, mm

N	particle diameter of adsorbent bed – natężenie przepływu gazu, kmol h^{-1} gas flow rate
k	– współczynnik przenikania masy, s^{-1} mass transfer coefficient
n	– wykładnik w równaniu izotermii multisite Langmuir coefficient of the multisite Langmuir isotherm
p	– ciśnienie, bar lub kPa pressure
Q_{N_2}	– współczynnik permeacji azotu, $\text{kmol h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ permeability coefficient
Q_{mL}	– współczynnik w równaniu izotermii multisite Langmuir, K coefficient of the multisite Langmuir isotherm
q^*	– stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej, mol kg^{-1} lub kmol kg^{-1} equilibrium concentration of adsorbed phase
q_s	– stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej przy $p \rightarrow \infty$, mol kg^{-1} lub kmol kg^{-1} equilibrium concentration of adsorbed phase at $p \rightarrow \infty$
R	– liczba permeacji ($= A \cdot Q_{N_2} \cdot p_z / N_z$) permeation number
T	– temperatura, K temperature
V	– natężenie przepływu gazu, $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ volumetric gas flow rate
y	– udział molowy mole fraction
ΔH	– ciepło adsorpcji, J kmol^{-1} lub kJ mol^{-1} heat of adsorption
ε	– porowatość złoża bed porosity
ε_s	– porowatość ziarna particle porosity
η_{CH_4}	– sprawność odzysku metanu w procesie, % methane recovery
ρ_u	– gęstość usypowa złoża, kg m^{-3} bed density

INDEKSY DOLNE I GÓRNE – SUBSCRIPTS AND SUPERSCRIPTS

i, j	– składnik i, j i, j - component
$P\bar{L}$	– krok płukania strumieniem gazu wzbogaconego purge with the enriched gas stream
$Prod$	– produkt, gaz wzbogacony w CH_4 product, gas enriched in CH_4
$R\downarrow$	– krok rozprężania przeciwnieprądowego countercurrent depressurization
Reg	– krok regeneracji próżniowej vacuum regeneration
Ret	– dotyczy retentatu retentate
s	– faza stała (złoże lub ziarno adsorbentu)

	solid phase (bed or particle of the bed)
Z	– krok zasilania (adsorpcji), zasilanie w procesie membranowym feed (adsorption), feed in the membrane process
VAM	– powietrze wentylacyjne, gaz surowy ventillation air, raw gas
wlot	– dotyczy parametrów gazu doprowadzanego do kolumny/modułu membranowego inlet gas parameters
wylot	– dotyczy parametrów gazu wyprowadzanego z kolumny/modułu membranowego outlet gas parameters

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Nawrat S., Gatnar K., 2008. Ocena stanu i możliwości utylizacji metanu z powietrza wentylacyjnego podziemnych kopalń węgla kamiennego, *Polityka Energetyczna*, 11 (Zeszyt 2), 69-83, <https://min-pan.krakow.pl/Wydawnictwa/PE112/08-nawrat-gatnar.pdf>.
- [2] Gosiewski K., Pawlaczyk A., Jaschik M., 2011. Spalanie metanu z powietrza wentylacyjnego kopalń w termicznym reaktorze rewersyjnym, *Przem. Chem.*, 90/10, 1917-1923.
- [3] Gosiewski K., Pawlaczyk A., 2014. Catalytic or thermal reversed flow combustion of coal mine ventilation air methane: What is better choice and when? *Chem. Eng. J.*, 238, 78-85, DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.039
- [4] Gatnar K. 2006. Metan pokładów węgla jako paliwo alternatywne – przykłady rozwiązań w Jastrzębskiej Spółce Węglowej S.A., *Polityka Energetyczna*, 9 (Zeszyt specjalny), 423-437, https://se.min-pan.krakow.pl/pelne_teksty20/k20_gatnar.pdf.
- [5] Warmuziński K., Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2016. Badania procesu rozdziału mieszaniny metan – azot w komercyjnych modułach membranowych, *Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk*, 20, 117-125, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-20-2016.pdf>.
- [6] Jaschik M., Tańczyk M., Wojdyła A., Janusz-Cygan A., Warmuziński K., Sołtys E., 2017. Zastosowanie separacji membranowej do zateżnienia metanu pochodzącego z powietrza wentylacyjnego kopalń, *Prace Naukowe ICh PAN*, 21, 5-14, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-21-2017.pdf>.
- [7] Warmuziński K., Tańczyk M., Jaschik M., 2015. Experimental study on the capture of CO₂ from flue gas using adsorption combined with membrane separation, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 182-190, DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.009.
- [8] Tańczyk M., Jaschik M., Warmuziński K., Wojdyła A., Piech D., Janusz-Cygan A., Sołtys E., 2015. Zateżnienie niskostężonych zanieczyszczeń gazowych w strumieniu powietrza w doświadczalnej instalacji do adsorpcji zmiennociśnieniowej, *Prace Naukowe ICh PAN*, 19, 49-59, <http://www.iich.gliwice.pl/download/prace-naukowe/Zeszyt-19-2015.pdf>.
- [9] Ruthven D. M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.
- [10] Tańczyk M., Warmuziński K., Jaschik M., Wojdyła A., Gielzak K., 2010. Separation of carbon dioxide from flue gases by pressure swing adsorption, *Chemical and Process Engineering*, 31, 359-372.
- [11] Bałys M., Szczurkowski J., Czepirski L., 2016. Adsorption technology for ventilation air methane enrichment, in: Eds. Borowski M., Swolkień J., *Selected issues related to mining and clean coal technology*, AGH University of Science and Technology, 253-257.
- [12] Tańczyk M., Warmuziński K., Janusz-Cygan A., Jaschik M., 2011. Investigation of membrane performance in the separation of carbon dioxide, *Chem. Process Eng.*, 32, (4), 291-298. DOI: 10.2478/v10176-011-0023-5.

MAREK TAŃCZYK, MANFRED JASCHIK, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI, ALEKSANDRA JANUSZ-CYGAN, JOLANTA JASCHIK, ARTUR WOJDYŁA, ELŻBIETA SOLTYS

THEORETICAL ANALYSIS OF THE ENRICHMENT OF METHANE IN VENTILATION AIR BY PRESSURE SWING ADSORPTION AND MEMBRANE SEPARATION

The removal of ventilation air methane (VAM) is an important ecological and economic issue. The main difficulty in this case is related to the fact that methane occurs in a very small concentration in a huge amount of ballast. In Polish coal mines, from 270,000 to 1,400,000 m³ (STP) h⁻¹ of the air-methane mixture with the average methane concentration of about 0.3 vol.% is discharged from a single shaft [1-2]. The ICE PAS has developed a technology for oxidizing methane from ventilation air in a non-catalytic, thermal reverse-flow reactor [2-3]. It has been shown that this reactor can work auto-thermally already at methane concentrations of 0.2% vol., However, the utilization of the released heat is possible at concentrations of methane higher than 0.4% vol. [2]. Therefore, PSA and membrane processes for the enrichment of methane in ventilation air were investigated theoretically in this study.

A four-column PSA installation, presented in details in [7-8] and schematically in Fig.1, was fed with a mixture of methane (0.2 vol.%) and nitrogen (99.8 vol.%) with a pressure of 110 kPa and flowrate of 2000 m³ (STP) h⁻¹. Activated carbon Takeda G2X7/12 was used as an adsorbent. The mathematical model used in the simulations is presented in [10] and the basic data for calculations are given in Tables 1-3. The process produces a stream of purified air and a stream enriched in CH₄. The latter is partially used in the purge step of the PSA cycle.

The results of numerical simulations are presented in Table 4 and in Figures 2-6. It was found that a two-fold increase in the feed gas flowrate leads to a rise in the concentration of methane by a factor of 6 (Fig. 2) with a relatively small decrease (from ~100 to 80%) of CH₄ recovery (defined by Eq.3). As was shown in Fig. 3 it is possible to attain almost 6-fold rise of CH₄ concentration with a recovery exceeding 85% by properly choosing a flow rate of the purified stream during vacuum regeneration step of the PSA cycle.

A block diagram of the simulated membrane process for the enrichment of methane in air is presented in Fig.7. As in the case of PSA, the process was fed with a mixture of methane (0.2 vol.%) and nitrogen (99.8 vol.%) with a flowrate of 2000 m³ (STP) h⁻¹. The mathematical model used in the simulations is presented in [12]. The UBE CO-C05 membrane module was considered in the analysis which provides an CH₄/N₂ ideal selectivity of 0.529 [5-6]. It was assumed that the pressure at the permeate side is equal to 1 bar and the parameters changed in the simulations are the feed gas pressure and the permeation number (Eq. 4). Recovery of methane was defined in this case by Eq. 5.

Figure 8 shows the relationship between the methane concentration and recovery, the pressure of feed gas and the permeation number. As can be seen, a rise of permeation number (and consequently of membrane area) at a given feed gas pressure may lead to an increase of CH₄ concentration even up to 1 vol.%, however, at the expense of a significant reduction of its recovery. Reducing the level of methane enrichment to 0.5 vol.% (sufficient from the point of view of the generation of heat in a thermal reverse-flow reactor) may assure methane recovery >20% at a moderate feed gas pressure (~3 bar) and a low membrane area (Fig.9).

Received: 25.09.2018

Accepted: 22.10.2018

WOJCIECH MACEK¹, ANNA GANCARCZYK¹, MARZENA IWANISZYN¹, KATARZYNA SINDERA¹, MATEUSZ KORPYS¹, BOGUSZ STĘPAK^{2,3}, ANDRZEJ KOŁODZIEJ^{1,4}

STRUKTURA WEWNĘTRZNA PIAN RVC

1 - Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

2 - Nanores Sp. z o. o. Sp. k., ul. Bierutowa 57-59, 51-317 Wrocław

3 - Politechnika Wrocławska, Wydz. Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

4 - Politechnika Opolska, Wydz. Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

Analiza wewnętrznej struktury szkieletu pian węglowych (Reticulated Vitreous Carbon, RVC), przeprowadzona za pomocą mikrotomografii komputerowej, nie pozwoliła w sposób jednoznaczny określić w jakim stopniu ich struktura jest nieciągła. Dlatego, w celu dokładniejszej obserwacji zastosowano elektronową mikroskopię skaningową oraz optyczną. Wykonano również mikroprzekroje plazmą ksenonu i ablacją laserową. Ponadto przeanalizowano topografię powierzchni przełomu szkieletu pian RVC. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że szkielet pian RVC nie wykazuje wewnętrznej porowatości.

Słowa kluczowe: piany RVC, mikrotomografia komputerowa, mikroskopia, ablacja laserowa

The analysis of the internal structure of RVC foams (Reticulated Vitreous Carbon) skeleton carried out by computed microtomography, did not allow to unambiguously determine to what extent their structure is discontinuous. Therefore, for more accurate observation, scanning electron microscopy and optical microscopy were used. Micro-cuts with Xenon plasma and laser ablation were also done. In addition, the topography of the breakthrough surface of the RVC foam skeleton was analyzed. On the basis of the conducted tests, it was found that the RVC foam skeleton does not show internal porosity.

Keywords: RVC foam, computed microtomography, microscopy, laser ablation

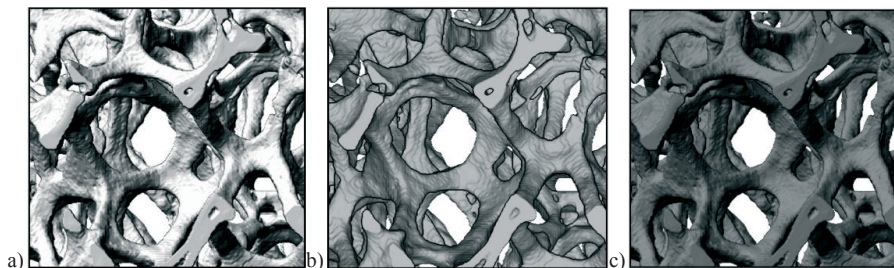
1. WPROWADZENIE

Pierwszymi materiałami węglowymi które zostały zastosowane w przemyśle, obok naturalnego diamentu, były tak zwane węgle klasyczne, jak np. sztuczny grafit, sadze czy węgiel aktywny. Jednak intensywny rozwój tego typu materiałów, który rozpoczął się w latach 60. ubiegłego wieku, przyczynił się do powstania nowych materiałów

węglowych, takich jak włókna węglowe, węgle diamentopodobne (diamond-like carbon) lub szkłopodobne (glass-like carbon). W latach 80. XX wieku przełomowym było odkrycie tzw. nanowęgli, takich jak nanorurki węglowe, fulereny czy grafen.

Do materiałów węglowych podobnych do szkła należą szkliste piany węglowe (RVC, Reticulated Vitreous Carbon), które charakteryzują się prostą trójwymiarową strukturą opartą o tzw. mostki [1, 2]. Są to materiały charakteryzujące się dużą porowatością (do 97%) i jednocześnie dużą powierzchnią właściwą, a równocześnie przewodzą prąd. Ponadto, co niezwykle ważne w wielu procesach, piany te są obojętne chemicznie. Dlatego znalazły one zastosowanie jako izolatory ciepła, absorbery energii, elektrody w procesach elektrochemicznych, filtry gazów i cieczy, zwłaszcza żrących środków chemicznych oraz w biomedycynie. Pierwsze piany RVC otrzymane zostały przez Forda w latach 60. [3] metodą pirolizy termoutwardzonej piany polimerowej. Proces ten w nieco zmodyfikowanej formule stosowany jest do dnia dzisiejszego i w uproszczeniu można go przedstawić następująco: wzorcowa piana polimerowa (np. poliuretanowa) impregnowana żywicą (np. fenolową, furfurylową lub epoksydową) poddana zostaje pirolizie, w wyniku czego otrzymywana jest piana RVC, co schematycznie przedstawiono na rys. 1. Proces ten jest bardzo obiecującą metodą, pozwalającą poprzez dobór wyjściowej piany polimerowej, kontrolować strukturę porów, gęstość porów oraz porowatość otrzymywanej piany RVC.

Jak zauważył Inagaki [4], na powierzchni węgla o strukturze podobnej do szkła zaobserwować można cienką warstwę o większym stopniu krystaliczności w porównaniu do wewnętrznej struktury piany, szczególnie gdy piana poddawana była obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze. Jednak jak pokazały badania zaprezentowane w pracy Piątka i wsp. [5], na podstawie badań przeprowadzonych techniką mikrotomografii komputerowej, dla piany RVC zaobserwowano wręcz pewne nieciągłości (puste przestrzenie) w wewnętrznej strukturze szkieletu. Nieciągłości te mogą w istotny sposób wpływać na współczynniki transportu ciepła, bowiem ich obecność może prowadzić do zmniejszenia liczby Nu nawet o 40% w porównaniu do szkieletu o strukturze litej [6].



Rys. 1. Schemat otrzymywania piany RVC: a) wyjściowa piana polimerowa, b) piana polimerowa po impregnacji żywicą, c) piana polimerowa po procesie pirolizy, tj. piana RVC

Fig. 1. Scheme of RVC foam production: a) template polymer foam, b) polymer foam after resin impregnation, c) polymer foam after carbonization, i.e. RVC foam

Dlatego celem niniejszej pracy było dokładniejsze sprawdzenie struktury wewnętrznej piany RVC za pomocą nieniszczących i niszczących technik od skali -makro do -nano i weryfikacja na ich podstawie wewnętrznej struktury piany RVC otrzymanej metodą mikrotomografii komputerowej.

2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

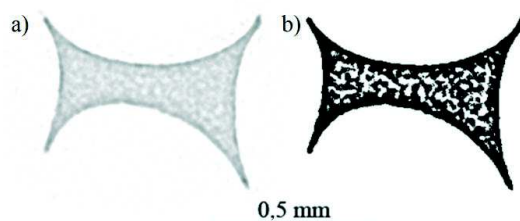
Analizę struktury wewnętrznej pian RVC 30, RVC 45, RVC 80 i RVC 100 (ERG Materials and Aerospace Corp.) o gęstości porów wynoszącej odpowiednio 30, 45, 80 i 100 porów na cal liniowy (PPI) przeprowadzono techniką rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej (μ -CT). Do pomiarów zastosowano mikrotomograf SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia) wyposażony w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Obróbkę obrazu przeprowadzono tzw. metodą progowania globalnego (GT) [5, 7].

Następnie w celu weryfikacji struktury wewnętrznej piany RVC wykonano jej przekrój stosując wiązkę jonów plazmy ksenonu. Metoda skupionej wiązki jonów plazmy ksenonu Xe-PFIB (Plasma Focused Ion Beam) w połączeniu z wysokorozdzielczym mikroskopem elektronowym SEM pozwoliła na wykonanie i analizę przekrojów w nano- i mikroskali [8]. Przy obróbce materiału plazmą ksenonu, każdy z mikroprzekrojów po wstępnym trawieniu prostokąta miał szerokość 60 μ m

i głębokość 60 μ m (lub otwór przelotowy). Po zakończeniu dodatkowego polerowania szerokość przekroju uległa powiększeniu. Za pomocą lasera ArF (rys. 5a) oraz CO₂ (rys. 5b) usunięto również powierzchniowe warstwy materiału (ablacja laserowa). Do pierwszej z wymienionych technik zastosowano stację do mikroobróbki laserowej ProMaster Optec ArF (193 nm). Laser ekscymerowy, pozwolił na ablację z czasem trwania impulsu 6ns, przy długości fali 193 nm [9]. W drugim przypadku zastosowano laserowy system do grawerowania Trotec Speedy 300, wyposażony w laser CO₂ firmy Synrad, Inc. Laser CO₂ charakteryzował się długością fali 10,6 μ m i czasem trwania impulsu rzędu setek mikrosekund [10]. Obserwacje próbek po ablacji laserowej przeprowadzono za pomocą mikroskopu Keyence VHX-5000 wyposażonym w obiektyw o zakresie powiększenia 500 - 5000 x. Przeprowadzono także obserwację przełomów pian przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na rysunku 3 pokazano obraz wewnętrznej struktury mostka piany RVC otrzymany metodą μ CT przed (rys. 2.a) i po przeprowadzeniu binaryzacji metodą GT (2.b).



Rys. 2. Obraz wewnętrznej struktury piany RVC 30 otrzymany metodą μ CT: a) surowy, b) po binaryzacji
 Fig. 2. Image of the RVC foam internal structure obtained by the μ CT method: a) original, b) after binarization operation

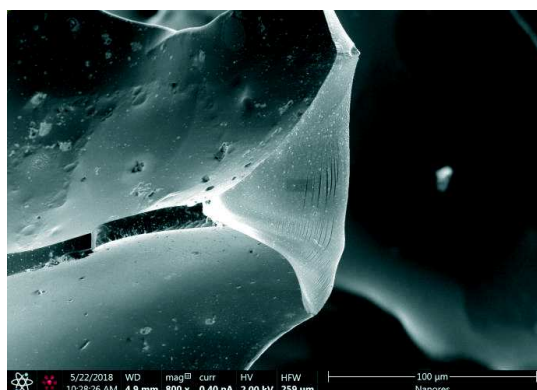
Jak można zauważyć, na obu obrazach widoczna jest wyraźna nieciągłość wewnętrznej struktury szkieletu, tzw. „gąbczasta struktura” [5]. Z drugiej jednak strony, porowatość wewnętrzna szkieletu piany wyznaczona w oparciu o metodę mikrotomografii komputerowej (Tabela 1) wskazuje, że te puste przestrzenie są niewielkie, właściwie pomijalnie małe.

Dlatego konieczna była weryfikacja otrzymanych informacji i stwierdzenie, jaka jest rzeczywista struktura wewnętrzna szkieletu pian RVC: bardziej lita czy „gąbczasta”.

Już pierwsze badania wykonane dla przełomu szkieletu piany RVC metodą SEM wskazały, że struktura szkieletu jest raczej ciągła, to znaczy, że nie zaobserwowano żadnych nieciągłości na powierzchni przełomu, co pokazano na rys. 3.

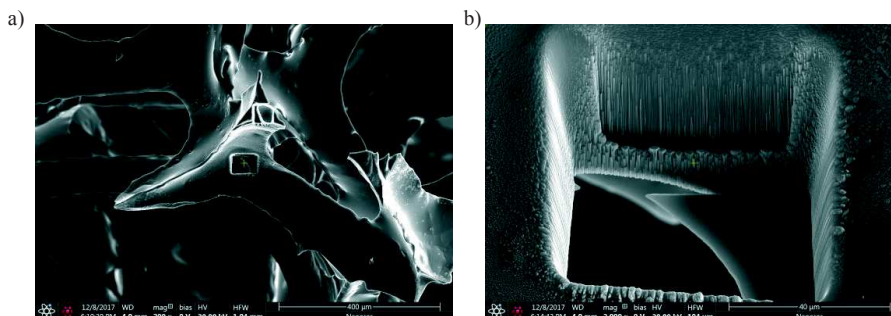
Tabela 1. Porowatość wewnętrzna pian RVC
 Table 1. Closed porosity of RVC foams

Piana	Porowatość wewnętrzna [%]
RVC 30	0,49
RVC 45	1,31
RVC 80	0,41
RVC 100	0,41



Rys. 3. Obraz SEM przełomu piany RVC 100. Powiększenie: 800 x
 Fig. 3. SEM images of RVC 100 foam fracture. Magnification: 800 x

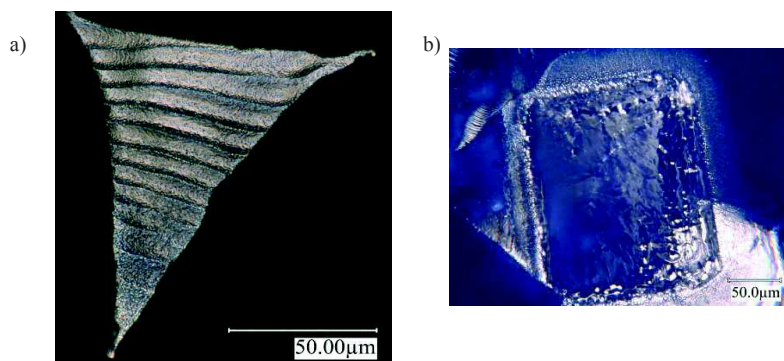
Jednak istnieje możliwość, że w szkielecie piany mogą występować liczne puste przestrzenie - wewnętrzne pory o strukturze zamkniętej i małej objętości, które nie uwidoczniają się na tak przygotowanej powierzchni. Dlatego wykonano kolejne obrazy SEM za pomocą mikroskopu FEI Xe-PFIB dla mikroprzekrojów otrzymanych przy użyciu plazmy ksenonu, co pokazano na rys. 4. Również w tym przypadku, pomimo zastosowania powiększenia rzędu 2000 x, nie zaobserwowano nieciągłości w strukturze szkieletu piany RVC.



Rys. 4. Obrazy piany RVC 45 SEM-PFIB przekroju w powiększeniu: a) 200x, b) 2000 x
 Fig. 4. SEM-PFIB images of RVC 45 cross section with magnitude a) 200x, b) 2000 x

Podjęto również próbę ablacji laserowej za pomocą lasera ArF i CO₂, jednak jak pokazały obrazy wykonywane za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX-5000, powierzchnia próbki węglowej ulega w tym przypadku zbyt dużym zniekształceniom, co widać na rysunkach 5.a i 5.b, przedstawiających odpowiednio ablację laserem CO₂ i laserem ArF. Jak można zauważyć, zastosowanie lasera, czyli obróbki wysokotemperaturowej, powoduje, że struktura warstwy wierzchniej

materiału ulega zmianie, a co za tym idzie, jednoznaczna interpretacja otrzymanych wyników jest utrudniona.



Rys. 5. Obraz powierzchni poddanych ablacji laserem a) CO₂ dla piany RVC 100, b) ArF dla piany RVC 30
Fig. 5. Image of the surface treated with laser ablation a) CO₂ for RVC 100 foam, b) ArF for RVC 30 foam

WNIOSKI

- W pracy przedstawiono wyniki badań wewnętrznej struktury szkieletu pian RVC przeprowadzone metodą mikrotomografii komputerowej. Na ich podstawie nie można w sposób jednoznaczny stwierdzić, czy wewnętrzna struktura szkieletu pian RVC jest lita, czy wykazuje pewne nieciągłości w swej strukturze.
- W celu rozstrzygnięcia powyższej wątpliwości zastosowano szereg technik nieniszczących (m.in. SEM) oraz niszczących (ablacja laserowa, wytrawianie plazmą ksenonu). Na ich podstawie można stwierdzić, że w wewnętrznej strukturze szkieletu pian RVC nie zaobserwowano pustych przestrzeni (wewnętrznej porowatości).
- Zastosowane metody ablacji laserowej nie są odpowiednią techniką do obserwacji wewnętrznej struktury szkieletu pian węglowych, ponieważ wskutek obróbki wysokotemperaturowej ich powierzchnia ulega zbyt dużym deformacjom.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (Projekt nr Dec-2016/23/B/ST8/02024).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Piątek, M., Leszczyński, B., Ziółkowski, G., Piech, D., Janus, B., Kleszcz, T., Kołodziej, A., 2016, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20; 63-75.
- [2] Sarna, W., Kozakiewicz, J., Przybylski, J., and Sylwestrzak, K., 2016, RVC - reticulated vitreous carbon. Structure, precursor polymer materials, process of manufacturing and applications, *Inż. Mat.* 37; 81-94, DOI: 10.15199/28.2016.2.6.
- [3] Ford W., 1964, Method of making cellular refractory thermal insulating material, Union Carbide Corp., Patent nr. US3121050 (A).
- [4] Inagaki M., Kang F., *Materials science and engineering of carbon: fundamentals*, Elsevier, 2014.
- [5] Piątek, M., Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Jaroszyński, M., Janus, B., Pędrys, R., Kleszcz, T., Kryca, J., Owczarek, F., Kołodziej, A., 2015, Parametry morfologiczne i współczynniki transportowe szklanych pian węglowych (RVC), *Prace Naukowe ICh PAN*, 19; 75-84.
- [6] Moon, C., Kim, D., Abadi, G. B., Yoon, S. Y., and Kim, K. C., 2016, Effect of ligament hollowness on heat transfer characteristics of open-cell metal foam, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 102; 911-918, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.068.
- [7] Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Piątek, M., Leszczyński, B., Ziółkowski, G., Piech, D., Janus, B., Kleszcz, T., Kołodziej, A., 2016, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20; 63-75.
- [8] Burnett, T. L., Kelley, R., Winiarski, B., Contreras, L., Daly, M., Gholinia, A., Burke, M. G., Withers, P. J., 2016, Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy, *Ultramicroscopy*, 161; 119-129, DOI: 10.1016/j.ultramic.2015.11.001.
- [9] Stępak B.D., Antończak A.J., Szustakiewicz, K., Pezowicz, C., Abramski, K. M., 2016, The influence of ArF excimer laser micromachining on physicochemical properties of bioresorbable poly(L-lactide), *Proc. SPIE 9736, Laser-based Micro- and Nanoprocessing X*, 97361T, Bellingham, DOI: 10.1117/12.2218380.
- [10] A.J. Antończak, B.D. Stępak, Szustakiewicz, K., Wojeik, M. R., Abramski, K. M., 2014, Degradation of poly(L-lactide) under CO2 laser treatment above the ablation threshold, *Polym. Degrad. Stab.*, 109; 97-105, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.004.

WOJCIECH MACEK, ANNA GANCARCZYK, MARZENA IWANISZYN, KATARZYNA SINDERA,
MATEUSZ KORPYŚ, BOGUSZ STĘPAK, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

INNER STRUCTURE OF THE RVC FOAM

One of the modern carbon materials are glassy carbon foams (RVC, Reticulated Vitreous Carbon), which are characterized by high porosity (up to 97%) and large specific surface, they can conduct electric current and are chemically inert [1, 2]. They are produced by the pyrolysis of a template polyurethane foam impregnated with resin [3], Fig. 1.

Studies performed with the use of computed microtomography (micro-CT) in [5] have shown for RVC foams discontinuities (voids) in the internal structure of the skeleton, which may affect the heat transport [6]. The purpose of this work was to verify, the internal structure of the RVC foam, using selected techniques.

The analysis of the structure of RVC foams with pore density of 30, 45, 80 and 100 pores per linear inch (PPI) (ERG Materials and Aerospace Corp.) was carried out using the micro-CT technique (SkyScan

1172, Aartselaar, Belgium) [5, 7]. In addition, cross-sections of foam with Xenon plasma (Plasma Focused Ion Beam, Xe-PFIB) were performed and cross-section analysis was performed in nano- and microscale using the SEM microscope [8]. The micro-cuts were 60 μm wide and 60 μm deep (or through hole). Additionally, using ArF laser (ProMaster Optec ArF, 193 nm, 6ns pulse time [9]) and CO₂ laser (Trotec Speedy 300 laser CO₂ Synrad, Inc., 10.6 μm pulse time of hundreds of microseconds [10]), the surface layers of the material were removed (laser ablation). Observations were performed using the Keyence VHX-5000 microscope (magnification 500 - 5000 x).

Fig. 2 shows the tomography of the RVC foam strut structure. The discontinuity of the structure ("spongy" structure) is clearly visible [5], but the internal porosity of the skeleton is small (Table 1). The SEM studies of the RVC foam breakthrough did not show material discontinuities (Figure 3), which does not exclude small closed pores. Therefore, SEM images (FEI Xe-PFIB magnification 2000 x microscope, Fig. 4) were taken for the micro-cuts obtained with Xenon plasma, but no skeleton discontinuities were observed.

During laser ablation (ArF and CO₂ lasers with Keyence VHX-5000 optical microscope), the surface becomes significantly distorted (Figures 5.a and 5.b for CO₂ and ArF laser ablation, respectively) due to excessively high temperature.

Computed microtomography did not confirm unambiguously whether the RVC foam skeleton is solid or spongy. SEM observations of foam breakthrough and etching by Xenon plasma did not reveal any discontinuities in the structure. Laser ablation did not produce unambiguous results due to serious surface distortions.

Received: 24.09.2018

Accepted: 22.10.2018

ADAM ROTKEGEL^{1,2}, ZENON ZIOBROWSKI¹

BADANIA SEPARACJI DITLENKU WĘGLA I AZOTU NA CERAMICZNYCH MEMBRANACH CIEKŁYCH IMPREGNOWANYCH CIECZĄ JONOWĄ

¹Institut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

²Politechnika Opolska, Wydział Inżynierii Produkcji i Logistyki, ul. Gen. Sosnkowskiego 31,
45-272 Opole

W pracy przedstawiono wyniki badań separacji ditlenku węgla i azotu na ceramicznych membranach ciekłych impregnowanych cieczą jonową [Emim][Ac]. Badania przeprowadzono dla różnych materiałów ceramicznych w temperaturze 20°C dla ciśnień 1-7 bar. Ciecz jonową nanoszono metodą pokrywania oraz zanurzania. Stwierdzono, że otrzymane membrany charakteryzują się niewielkimi strumieniami masowymi oraz małymi wartościami selektywności.

Słowa kluczowe: absorpcja, ditlenek węgla, ciecze jonowe

The experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquid [Emim][Ac] are presented. Different ceramic materials were investigated at the temperature of 20°C and at the pressures of 1-7 bar. The ionic liquid was introduced into ceramic support by coating and soaking. It was found, that prepared membranes are characterized by small mass fluxes and low selectivity.

Keywords: absorption, carbon dioxide, ionic liquids

1. WPROWADZENIE

W konwencjonalnych metodach usuwania ditlenku węgla wykorzystuje się głównie odwracalny proces absorpcji w aminach [1]. Wadami tych metod są straty rozpuszczalnika na skutek parowania, korozyjność roztworów amin, niska stabilność termiczna oraz znaczne koszty energetyczne. Alternatywą może być zastosowanie technologii membranowej, jako oszczędnej i ekologicznej metody rozdziału.

Membraną nazywa się półprzepuszczalną fazę, pełniącą rolę bariery dla transportu masy pomiędzy rozdzielanymi przez nią mieszaninami ciekłymi lub gazowymi. Pojęcie membrany można również rozszerzyć na fazę ciekłą - wówczas membraną ciekłą nazywamy ciecz niemieszającą się zarówno z roztworem zasilającym, jak i odbiorczym, która pełni rolę półprzepuszczalnej bariery dla transportu masy pomiędzy nimi.

Membrany ciekłe na nośniku porowatym (Supported Liquid Membranes, SLMs) to membrany, w których selektywna faza ciekła osadzona jest w porach nośnika (supportu) i utrzymywana tam przez siły kapilarne. Główną zaletą SLMs jest duża powierzchnia wymiany masy, mała ilość selektywnej fazy ciekłej oraz znacznie większa efektywność w porównaniu do innych rodzajów membran [2]. Główną wadą membran SLMs jest ich mała stabilność [3] powodowana wysychaniem lub odparowywaniem fazy ciekłej z membrany, bądź wypychaniem, czy wydmuchiwanie jej z porów nośnika.

W przypadku użycia cieczy jonowych jako fazy ciekłej w SLMs uzyskuje się membrany nazywane Supported Ionic Liquid Membrane (SILM). W SILM ditlenek węgla rozpuszcza się w membranie po stronie nadawy, dyfunduje przez membranę i jest desorbowany po stronie permeatu [4-5]. Ciecz jonowa (Ionic Liquid, IL) jest umieszczana w porach membrany, co powoduje redukcję ilości IL w porównaniu z membranami ciekłymi, a także obniżenie zużycia energii potrzebnej do transportu i podgrzania IL [6-7].

Zainteresowanie cieczami jonowymi w procesach separacji ditlenku węgla wynika z dużej rozpuszczalności CO_2 w wybranych cieczach jonowych [8]. W szczególności, ciecze jonowe oparte o kation imidazolowy charakteryzują się stosunkowo dużą rozpuszczalnością CO_2 oraz pojemnością absorpcyjną, którą dodatkowo można zwiększyć poprzez odpowiedni dobór anionu. Ciecze jonowe zawierające anion octanowy posiadają dużą pojemność absorpcyjną w szerokim zakresie temperatur i ciśnień [9].

Permeacji gazów poprzez membrany SILM poświęcona jest spora ilość prac badawczych. Jako nośnik SILM najszerzej zostały przebadane materiały polimerowe. Jednakże ich praktyczne zastosowanie w warunkach przemysłowych jest ograniczone z powodu niskich gęstości strumienia permeatu oraz słabej stabilności termicznej. Alternatywą mogą być materiały ceramiczne takie jak Al_2O_3 , SiO_2 oraz TiO_2 ze względu na wysoką wytrzymałość termiczną i mechaniczną. Close et al. (2012) [10] wykonali badania permeacji CO_2 w SILM przygotowanym z Al_2O_3 nasączonego [Emim][Tf₂N] i [C₆mim][Tf₂N]. Przepuszczalność CO_2 zmierzona dla porów o średnicy 100 nm była większa niż dla porów o średnicy 20 nm (przepuszczalności membrany, permeance, wynosiła odpowiednio $P_{\text{CO}_2} = 2,65 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ oraz $P_{\text{CO}_2} = 1,05 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). Autorzy wysunęli przypuszczenie, że różnice w wydajności SILM wynikają z wpływu wielkości porów i oddziaływań między cieczą jonową i ceramicznym materiałem membrany.

W pracy [11] Albo et al. (2014) badali membrany ceramiczne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ w połączeniu z [Emim] [Ac], co pozwoliło na osiągnięcie dużych przepuszczalności membrany $P_{\text{CO}_2} = 2,78 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ oraz idealnych selektywności CO_2/N_2 równych $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,72$, znacznie przewyższających wartości zmierzone dla procesów separacji przy wykorzystaniu materiałów polimerowych. Idealny współczynnik selektywności $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ zdefiniowany może być jako iloraz przepuszczalności czystych składników:

$$\alpha_{CO_2/N_2} = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} \quad (1)$$

gdzie przepuszczalność membrany dla *i*-tego składnika (P_i) zdefiniowana jest jako iloraz gęstości strumienia tego składnika przechodzącego przez membranę ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) i różnicy ciśnień panujących nad i pod membraną (Pa)

W pracy [12] Chojniak et al. (2014) badali nanoporowate membrany ceramiczne TiO_2 i $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ o kontrolowanej wielkości porów (1- 20 nm) przygotowanych metodą zol-żel i nasączonych cieczą jonową [Emim][Ac], charakteryzującą się dużą rozpuszczalnością CO_2 . Membrany SILM otrzymano poprzez ręczne nanoszenie cieczy jonowej na powierzchnię membrany oraz poprzez pokrywanie warstwą rozpylonej cieczy jonowej, co prowadziło do otrzymania dużych wartości przepuszczalności membrany $P_{\text{CO}_2} = 4,31 \pm 0,13 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ oraz idealnej selektywności CO_2/N_2 , $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 31,18$. Zmierzone przepuszczalności membrany dla porów 20 nm były o ponad 60% większe niż dla porów 1nm. Różnic nie można wyjaśnić jedynie efektywną grubością cieczy jonowej lub zawartością wody, ale głównie zmianami własności cieczy jonowej w porach materiału ceramicznego.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań przepuszczalności i selektywności rozdziału czystych gazów CO_2 i N_2 dla membran SILM otrzymanych poprzez impregnację ceramicznego nośnika cieczą jonową [Emim][Ac] (octan 1-etylo-3-metyloimidazolu). W badaniach użyto różnych materiałów ceramicznych z Al_2O_3 , SiO_2 oraz TiO_2 , w postaci rurek o średnicy zewnętrznej 10 mm, grubości 2-3mm i długości 250 mm.

2. BADANIA DOŚWIADCZALNE

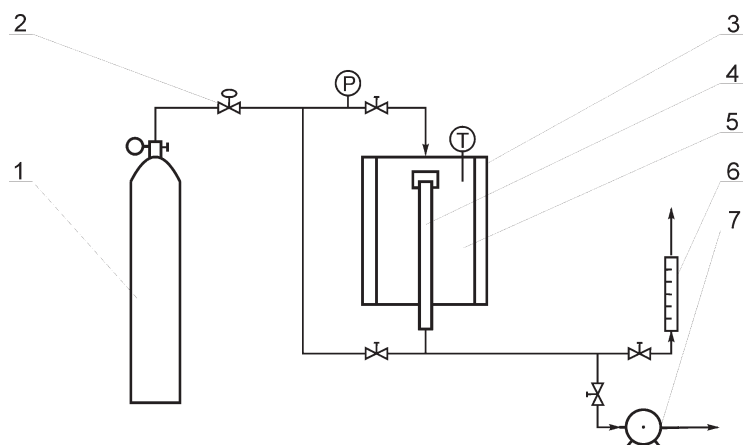
2.1. Stanowisko badawcze

Stanowisko do badania procesów rozdziału gazów przedstawiono na rys. 1. Głównym elementem stanowiska jest moduł membranowy (5) z zamontowaną membraną SILM (4).

Gaz z butli (1) poprzez zawór redukcyjny (2) podawany jest do termostatowanej komory badawczej (5) o średnicy 50 mm i długości 200 mm, wykonanej ze stali kwasoodpornej i wyposażonej w płaszcz grzewczy (3). W komorze (1) zamocowana jest membrana SILM (4), w postaci rurki wykonanej z Al_2O_3 . Ciśnienie w komorze badawczej utrzymywano na stałym poziomie w zakresie 1 do 7 bar nadciśnienia. Gaz przenika przez membranę i poprzez przepływomierz (6) wyprowadzany jest do otoczenia.

W czasie eksperymentów utrzymywano w komorze badawczej stałą temperaturę równą 20°C .

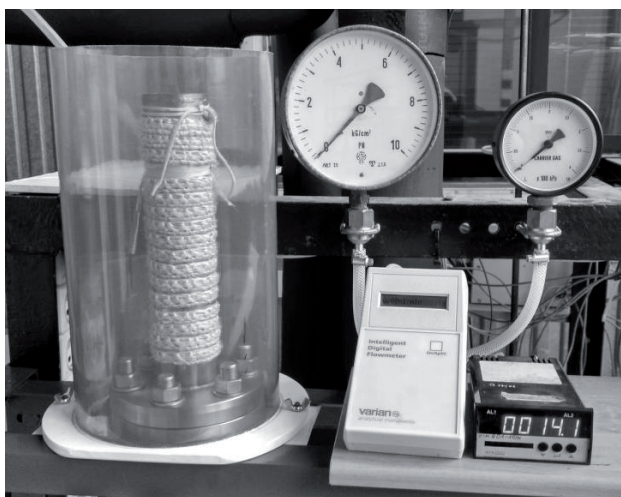
Przed badaniami właściwymi aparaturę opróżniano z gazów pompą próżniową (7), a następnie wypełniano czystym gazem z butli (1).



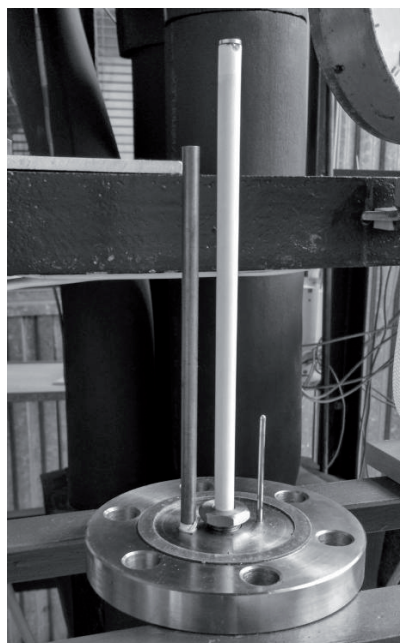
Rys. 1. Stanowiska badawcze: 1 - butla z gazem, 2 - reduktor ciśnienia, 3 - grzejnik, 4 - membrana SILM, 5 - komora badawcza, 6 - przepływomierz, 7 - pompa próżniowa

Fig.1. Experimental setup: 1 - gas bottle, 2 - pressure valve, 3 - heater, 4 - SILM membrane, 5 - membrane module, 6 - flowmeter, 7 - vacuum pump

Gotowy moduł membranowy pokazano na fotografiach (rys. 2 i rys 3), przy czym na rys. 2 pokazano moduł membranowy gotowy do pracy, natomiast na rys. 3. pokazano moduł ze zdjętą osłoną i widoczną zamontowaną membraną SILM



Rys. 2. Stanowisko badawcze
Fig. 2. Experimental setup



Rys. 3. Moduł membranowy z zamontowaną rurkową membraną ceramiczną

Fig. 3. Membrane module without cover

2.2. Wybór nośnika SILM

Do badań wybrano materiały ceramiczne w postaci rurek wykonanych z Al_2O_3 , SiO_2 oraz TiO_2 o średnicach zewnętrznych 10 mm, grubości 2-3 mm, długości 250 mm. Materiały charakteryzują się wysoką wytrzymałością termiczną i mechaniczną [7]. Odpowiednie połączenie tych materiałów z wybranymi cieczami jonowymi może pozwolić na uzyskanie membran SILM o dużej selektywności i przepuszczalności oraz opracowanie oszczędnych i bardziej efektywnych technologii rozdziału.

2.3. Sposób przygotowania membran SILM

Proces impregnacji materiału nośnika w IL może być realizowany pod ciśnieniem atmosferycznym poprzez ręczne nanoszenie IL przy pomocy gazy zwilżonej cieczą jonową, a następnie usunięcie nadmiaru IL z powierzchni membrany za pomocą bibuły [3]. Najczęstszą metodą tworzenia SILM jest zamoczenie porowatego nośnika w cieczy jonowej na czas zazwyczaj kilku do kilkunastu godzin. [11]. Z uwagi na wysoką lepkość cieczy jonowych, a także niską prężność par operację tę często przeprowadza się w warunkach próżniowych lub ciśnieniowych, aby zminimalizować prawdopodobieństwo występowania pęcherzyków powietrza w membranie.

Materiał ceramiczny impregnowano cieczą jonową metodą pokrywania i zanurzenia. Metoda pokrywania (coating) polega na nanoszeniu na czystą i odtłuszczoną powierzchnię ceramiczną cieczy jonowej za pomocą pędzla. Nadmiar cieczy jonowej zbiera się z powierzchni rurki za pomocą bibuły, a następnie rurkę ceramiczną zostawia się do wyschnięcia (od 30 do 120 min). Proces nanoszenia powtarza się od 1 do 3 razy. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową. Metoda zanurzenia (soaking) polega na zanurzeniu czystej i odtłuszczonej rurki ceramicznej w cieczy jonowej na czas od 8 do 24 h. Po tym czasie rurkę wyciąga się z cieczy jonowej, a nadmiar cieczy usuwa się bibułą. Ilość naniesionej cieczy jonowej kontroluje się metodą wagową.

2.3 Wyniki badań doświadczalnych

Badania doświadczalne wykonano na stanowisku badawczym, rys.1. W badaniach tych użyto różnych materiałów ceramicznych oznaczonych odpowiednio:

1. A - rurki ceramiczne kupione w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Gliwice (oznaczenie producenta A160)
2. B - rurki ceramiczne kupione w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Gliwice (oznaczenie producenta A190)
3. C - membrany ceramiczne badane na zlecenie Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Gliwice (oznaczenie producenta GIS, Raport 2008)
4. D - membrany ceramiczne firmy Pervatech BV z aktywną powłoką krzemionkową stosowane do separacji wody od alkoholu butylowego na instalacji przemysłowej w Zakładach Azotowych Kędzierzyn S.A. (oznaczenie producenta 1050)

Powyższe materiały ceramiczne służyły do przygotowania ciekłych membran SILM poprzez impregnację rurek ceramicznych octanem 1-eutylo-3-metyloimidazolu ([Emim][Ac]).

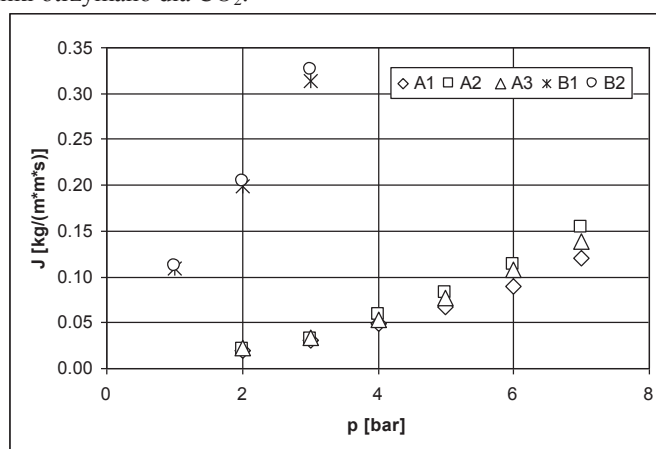
Rurki ceramiczne wykonane z materiału A oznaczone A1, A2, A3, z materiału B oznaczone B1, B3 oraz z materiałów C i D - po oczyszczeniu, wysuszeniu oraz odtłuszczeniu ważono. Po zamontowaniu w aparaturze badawczej mierzono masowe strumienie CO₂ i N₂ przechodzące przez daną rurkę ceramiczną przed impregnacją cieczą jonową.

Następnie rurki ceramiczne: impregnowano cieczą jonową poprzez zanurzenie w cieczy jonowej lub poprzez pokrywanie. Po naniesieniu cieczy jonowej i wysuszeniu (ewentualnie osuszeniu bibułą) rurki ważono przed oraz po pomiarze. W ten sposób określano ilość cieczy jonowej wchłoniętej po impregnacji oraz utratę cieczy jonowej w trakcie pomiaru, co stanowiło o stabilności membrany przy danym ciśnieniu. W zależności od rodzaju materiału, rozkładu porów, lepkości cieczy jonowej przy

wyższych ciśnieniach część cieczy jonowej jest wypychana z porów materiału ceramicznego, co powoduje pogorszenie działania membrany lub jej zniszczenie.

W trakcie pomiarów mierzono masowe strumienie gazów (J [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]) przechodzących przez otrzymaną membranę SILM oraz obliczano idealną selektywność α , dla czystych gazów CO_2 i N_2 (r-nie 1). Wyniki badań doświadczalnych dla wybranych materiałów ceramicznych przed i po impregnacji, przedstawiono poniżej.

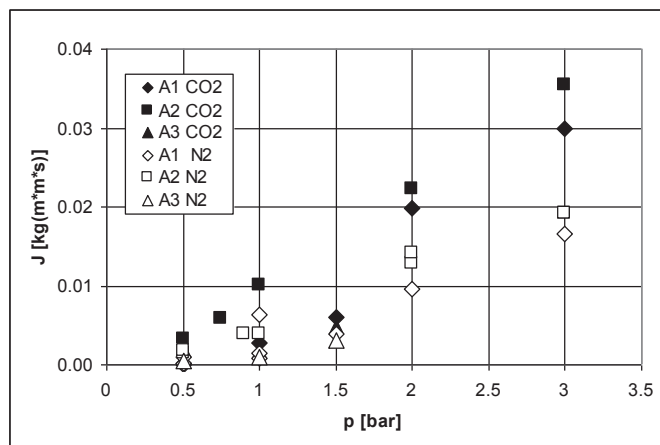
Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów strumienia azotu płynącego przez membranę dla badanych rurek ceramicznych A i B nie pokrytych cieczą jonową. Analogiczne wyniki otrzymano dla CO_2 .



Rys.4. Porównanie strumieni masy N_2 dla różnych materiałów ceramicznych bez cieczy jonowej, temperatura 20°C

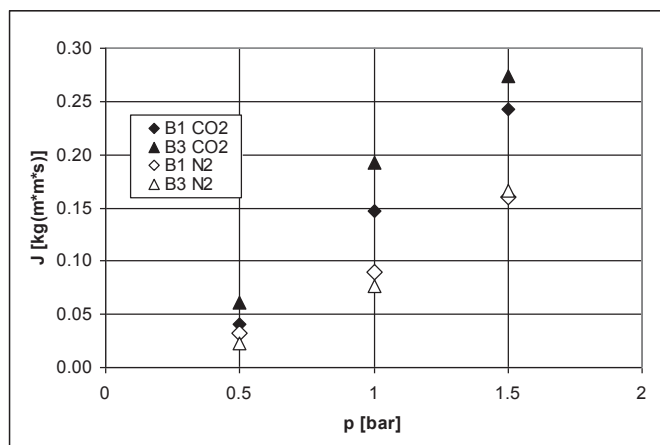
Fig. 4. Comparison of N_2 mass fluxes for various ceramic materials without ionic liquid, temperature 20°C

Na rysunkach 5 i 6 przedstawiono zależności strumienia N_2 i CO_2 płynącego przez membranę od różnicy ciśnień dla badanych rurek ceramicznych A1, A2 i A3 (rys 5) i B1 i B3 (rys 6), w temperaturze 20°C .



Rys.5. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla materiału ceramicznego A1, A2 i A3 impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

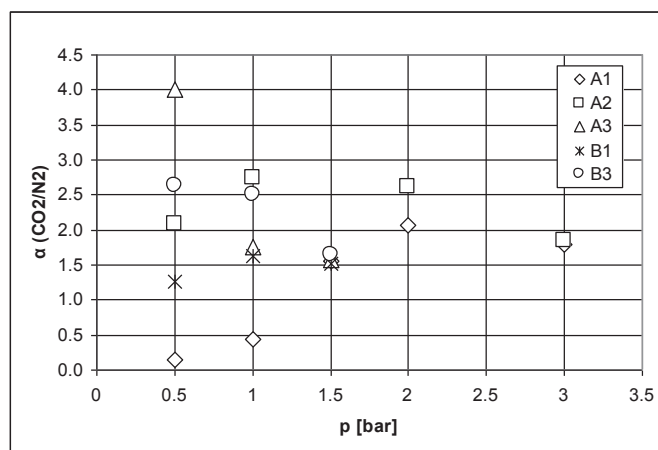
Fig. 5. Comparison of CO₂ and N₂ mass fluxes for ceramic material A1, A2 and A3 impregnated with [Emim][Ac], temperature 20°C



Rys.6. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla materiału ceramicznego B1 i B3 impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig. 6. Comparison of CO₂ and N₂ mass fluxes for ceramic material B1 and B3 impregnated with [Emim][Ac], temperature 20°C

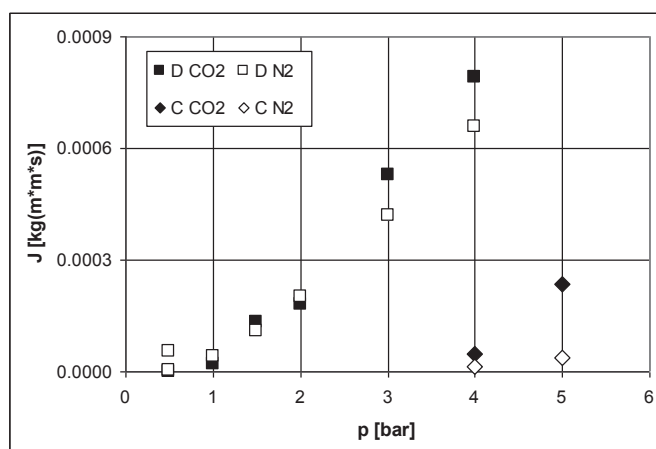
Na rysunku 7 przedstawiono wyniki pomiarów selektywności rozdzielania CO₂/N₂ dla badanych membran A i B.



Rys. 7. Porównanie selektywności różnych materiałów ceramicznych impregnowanych [Emim][Ac], temperatura 20°C

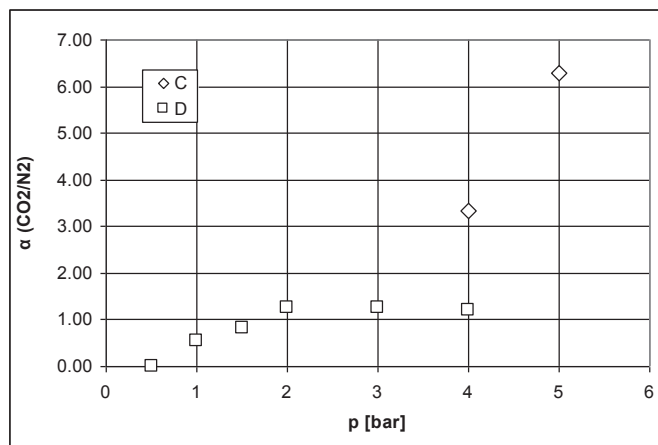
Fig. 7. Comparison of CO₂/N₂ selectivity for various SILMs impregnated with [Emim][Ac], temperature 20°C

Wyniki uzyskane dla membran C i D przedstawiono na rysunkach 8 i 9



Rys.8. Porównanie strumieni masy CO₂ i N₂ dla materiału ceramicznego C i D impregnowanego [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig. 8. Comparison of CO₂ and N₂ mass fluxes for ceramic material C and D impregnated with [Emim][Ac], temperature 20°C



Rys. 9. Porównanie selektywności materiałów ceramicznych C i D impregnowanych [Emim][Ac], temperatura 20°C

Fig. 9. Comparison of selectivity of CO₂/N₂ separation (α) for ceramic material C and D impregnated with [Emin][Ac], temperature 20°C

Tabela 1. Masy cieczy jonowej naniesione na powierzchnię SILM
Table 1. Masses of ionic liquid applied to SILM

Membrana	Masa IL [g]		
	przed pomiarem	po pomiarze	utracona w trakcie pomiaru
A1 - Zanurzona na 24 h	3,464	1,946	1,519 (43,8%)
B1 - Zanurzona na 24 h	4,137	1,547	2,590 (62,6%)
A2 - Nanoszenie 1x	0,449	0,360	0,089 (19,9%)
B3 - Nanoszenie 1x	1,854	1,027	0,827 (44,6%)
A3 - Nanoszenie 2x	0,601	0,561	0,040 (6,7%)
C - Zanurzona na 48 h	3,162	1,657	1,505 (47,6%)
D - Nanoszenie 3x	1,696	1,323	0,373 (22,0%)

Analizując powyższą tabelę można zauważyć, że membrany przygotowywane metodą zanurzenia (A1, B1 - C) wykazują najwyższą stratę naniesionej cieczy jonowej, sięgającą do 62% masy początkowej. Membrany przygotowane poprzez nanoszenie wykazują mniejszą utratę cieczy jonowej w czasie pomiarów, w szczególności membrany: A2, która została pokryta jednokrotnie -19% utraty IL i A3 pokrywana dwukrotnie - 6,7% utraty masy.

WNIOSKI

- Ciekłe membrany SILM nadają się do rozdziału mieszanin gazowych oraz usuwania CO₂ z gazów.
- Sposób nanoszenia (impregnacja) cieczy jonowej na podłoże ceramiczne ma duże znaczenie dla trwałości membrany. Grube powłoki SILM ograniczają przepuszczalność membrany, z kolei zbyt cienkie mogą przyczynić się do niestabilności i krótkiego okresu poprawnego działania membrany.
- Wyniki badań wskazują, że badane materiały ceramiczne A, B, C i D po impregnacji cieczą jonową wykazują słabe własności separacyjne badanych gazów. Selektywność idealna $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ wynosiła od 1 do 6, przy czym ze wzrostem ciśnienia selektywność malała. Zaobserwowano, że wyższe ciśnienie gazu powodowało wydmuchiwanie cieczy jonowej z porów materiału ceramicznego, co prowadziło do zniszczenia membrany. Wielkości porów badanych materiałów ceramicznych, zawierające się w granicach 0,5 – 10 μm , wydają się być zbyt duże do prawidłowej pracy otrzymanych membran SILM.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Budzianowski W.M., 2015. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review, *Int. J. Global Warming*, Vol. 7, No. 2, 184-225.
- [2] Parhi P.K., 2013. Supported liquid membrane principle and its practices: a short review, *J. Chem.*, vol. 2013, 1-11.
- [3] Bernardo P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: a review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (10), 4638–4663.
- [4] Santos E., Albo J., Irabien A., 2014. Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *J. Membr. Sci.*, 452, 277– 283.
- [5] Albo J., Tsuru T., 2014. Thin Ionic Liquid Membranes Based on Inorganic Supports with Different Pore Sizes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 8045–8056.
- [6] Bernard P., Drioli E., Golemme G., 2009. Membrane gas separation: A review/state of the art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638– 4663.
- [7] Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R., 2010. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes, *J. Membr. Sci.*, 359 (1–2), 126–139.
- [8] Zhang Y., Ji X., Xie Y., Lu X., 2016. Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy* 162, 1160-1170.
- [9] Shiflett M.B., Niehaus A.M.S., Elliott B.A., Yokozeki A., 2012. Phase behavior of N₂O and CO₂ in room-temperature ionic liquids [bmim][Tf₂N], [bmim][BF₄], [bmim][N(CN)₂], [bmim][Ac], [eam][NO₃], and [bmim][SCN], *Int. J. Thermophys.*, 33, 412–436.
- [10] Close J.J., Farmer K., Moganty S.S., Baltus R.E., 2012. CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: Effect of the support on separation performance *J. Membr. Sci.*, 390–391, 201–210.
- [11] Albo J., Yoshioka T., Tsuru T., 2014. Porous Al₂O₃/TiO₂ tubes in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid for CO₂/N₂ separation, *Sep. Purif. Technol.*, 122, 440–448.
- [12] Hojniak S.D., Silverwood I.P., Khan A.L., Vankelecom I.F.J., Dehaen W., Kazarian S.G., Binnemans K., 2014. Highly Selective Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen and Methane

by Nitrile/Glycol-Difunctionalized Ionic Liquids in Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs),
J. Phys. Chem. B, 118, 7440–7449.

ADAM ROTKEGEL, ZENON ZIOBROWSKI

CARBON DIOXIDE AND NITROGEN SEPARATION ON CERAMIC LIQUID MEMBRANES IMPREGNATED WITH IONIC LIQUID

In conventional methods of CO₂ removal from flue gases generally a reversible amine absorption processes is used. As an alternative gas separation on membranes in combination with ionic liquids (ILs), the so-called supported ionic liquid membranes (SILMs) are extremely attractive due to energy efficiency and compact equipment. The paper presents the experimental results of carbon dioxide and nitrogen separation on ceramic membranes impregnated with ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium ([Emim][Ac]). The type of ceramic support used in SILMs membranes, as well as the support structure are very important for the stability of the membrane. Different ceramic tubes of 10 mm outer diameter and 250 mm length, made of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂, were used to prepare supported ionic liquid membranes (SILMs). The performance of SILMs depends generally on impregnation method of ceramic support. Thick SILM layer decreases membrane permeability, but too thin SILM layer may reduce the performance and stability of the membrane. Two impregnation methods were used: coating and soaking. The tests were carried out in the experimental setup shown in Figs.1-3 at the temperature of 20°C and at the pressures of 1-7 bar. The measured carbon dioxide and nitrogen mass fluxes and ideal selectivities for the prepared SILMs based on different ceramic materials were presented in Figs.4-9. The prepared SILM membranes are characterized by small mass fluxes and low ideal selectivities.

Received: 21.09.2018

Accepted: 24.10.2018

MARIA KULAWSKA, WIESŁAW ORGANEK

BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM ENZYMÓW JAKO KATALIZATORÓW W SYNTEZIE ESTRÓW OKTYLOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH O ŚREDNIEJ DŁUGOŚCI ŁAŃCUCHA WĘGLOWEGO

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono syntezę estrów oktylowych różnych kwasów tłuszczowych w obecności dostępnego w handlu katalizatora enzymatycznego lipase acrylic resin. Pomiary wykonano w zakresie zmian temperatury reakcji 313 K - 333 K, przy wartościach początkowego stosunku molowego substratów (alkoholu do kwasu), b, 1/1, 2,5/1, 3/1, 5/1. Istotną zaletą jest stosunkowo niska temperatura reakcji, 323 K. Użytkowano wysoki stopień konwersji kwasu, przy jedynie niewielkiej ilości produktów ubocznych.

Słowa kluczowe: alkohole oktylowe, estryfikacja, katalizator enzymatyczny, średniołańcuchowe kwasy tłuszczowe

Octyl esters of medium-chain fatty acids were synthesized in the presence of commercially available enzyme lipase acrylic resin as catalyst in the range of temperatures 313 K - 333 K, at initial mole substrate ratio (alcohol to acid), b, 1/1, 2.5/1, 3/1, 5/1. The important advantage is relatively low reaction temperature of 323 K. High conversion of acid has been obtained and only small amounts of side products.

Keywords: enzymatic catalyst, esterification, medium-chain fatty acids, octyl alcohols

1. WPROWADZENIE

W znakomitej większości procesów chemicznych o znaczeniu przemysłowym konieczna jest efektywna kataliza, a więc zwiększenie szybkości reakcji lub wręcz umożliwienie jej przebiegu w pożądanym kierunku oraz minimalizacja reakcji niepożądanych i ilości produktów ubocznych. Jednak w dzisiejszych czasach wymagania co do katalizatorów są znacznie wyższe niż w ubiegłym wieku; poszukuje się takich katalizatorów, które są przyjazne ludziom i środowisku naturalnemu. Takie wymagania nakłada zwłaszcza synteza produktów dla przemysłu spożywczego, kosmetycznego oraz perfumeryjnego. Wprowadzono więc w dość szerokim zakresie katalizatory heterogeniczne, a od kilkunastu lat w licznych ośrodkach badawczych pracuje się nad

zastosowaniem enzymów Katalizatory te są zwykle droższe od klasycznych katalizatorów chemicznych, najczęściej mocnych kwasów, jednak reakcje w ich obecności przebiegają w znacznie niższych temperaturach

W procesach estryfikacji kwasów tłuszczowych szczególnie przydatne okazały się lipazy z podklasy esteraz [1, 2], które są znane jako hydrolazy, rozcinające wiązanie estrowe. Wang i in. [3] sprawdzali komercyjnie dostępne lipazy pod kątem zastosowania w procesach estryfikacji. Znaleźli lipazy uzyskane z *Candida antarctica*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia* oraz amano lipase PS uzyskaną z *Burkholderia cepacia*. Unieruchomienie na ziemi okrzemkowej (diatomaceous earth) proponowali jako najbardziej korzystne. Ziemia okrzemkowa (diatomit) jest naturalną substancją pochodzenia organicznego, składającą się ze skorupki jednokomórkowych mikroskopijnych organizmów żyjących miliony lat temu. Substancja ta – fitoplankton – daje wyjątkowe korzyści zdrowotne ludziom, roślinom i zwierzętom, jako bezpieczny, naturalny i nietoksyczny środek. Stosując w reakcji stałą wartość początkowego stosunku substratów 1:1, autorzy uzyskiwali najwyższą konwersję w $T=328\text{ K}$ po 12 h. Yadav i Borkar [4] stosując handlowy nowożytny 435 w reakcji estryfikacji kwasu lewulinowego stwierdzili bardzo niską jego aktywność. Dla poprawy aktywności tego katalizatora autorzy stosowali dodatkowe substancje organiczne. Najlepsze wyniki – konwersję kwasu lewulinowego około 0,30 – uzyskali poprzez wstępne moczenie enzymu w mieszaninie reakcyjnej ze znacznym objętościowo dodatkiem eteru tertbutylo-etylowego w temperaturze 300 K, a następnie podgrzanie roztworu do właściwej temperatury reakcji 323 K. Jednak badania prowadzone przez Leszczaka i Tran-Minh [5] wykazały silną zależność efektów tego typu aktywacji enzymu zastosowanego w charakterze katalizatora od właściwości fizykochemicznych konkretnych substratów i użytych rozpuszczalników. Wobec słabej możliwości przeniesienia wyników eksperymentów innych badaczy, wielu autorów opracowało także własne metody preparowania katalizatora enzymatycznego, w zależności od pochodzenia surowca, oraz sposób nanoszenia na różne nośniki. Dla podwyższenia aktywności katalizatora w badanej reakcji, badacze stosowali dodatkowo rozpuszczalniki organiczne w różnej formie [6], promieniowanie mikrofalowe [7], czy też ciecze jonowe jako środowisko reakcji [6, 8].

Kwasy tłuszczowe to kwasy karboksylowe o długości łańcucha węglowego od 4 do 38 atomów węgla, nasycone lub nienasycone. Te o parzystej ilości atomów węgla od 4 do 28 i prostym łańcuchu węglowym występują naturalnie w większości struktur komórkowych ludzi, zwierząt i roślin, są składnikami tłuszczów roślinnych i zwierzęcych. W zależności od długości łańcucha węglowego kwasy tłuszczowe są cieciami oleistymi lub ciałami stałymi. Ze wzrostem długości łańcucha węglowego ich rozpuszczalność w wodzie gwałtownie spada, a rośnie w rozpuszczalnikach organicznych. Mają wiele zastosowań przemysłowych, zwłaszcza w postaci zestryfikowanej [9].

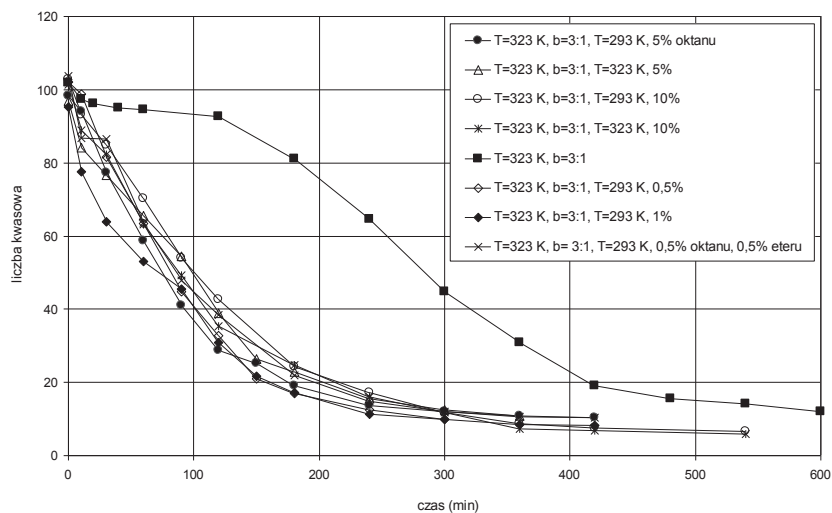
Wstępne badania nad syntezą estrów oktylowych kwasu oktanowego z zastosowaniem enzymu lipazy jako katalizatora pozwoliły stwierdzić, że reakcja przebiega

z zadawalającą szybkością [10]. Celem omawianej pracy jest synteza estrów oktylowych innych kwasów tłuszczowych o średniej długości łańcucha węglowego. Podjęto dalsze prace nad wytypowaniem najlepszego z dostępnych w handlu katalizatorów enzymatycznych.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Zastosowane odczynniki: alkohol *n*-oktylowy, alkohol 2-etyloheksylowy, kwas heptanowy, kwas nonanowy, kwas dekanowy, kwas dodekanowy, katalizatory enzymatyczne: amano lipase from *Burkholderia cepacia* immobilized on diatomaceous earth (amano lipaza immobilizowana na ziemi okrzemkowej, izolowana z komórek *Burkholderia cepacia*), lipozyme Mm acrylic resin from *Mucor miehei* (lipaza B immobilizowana na żywicy akrylowej, izolowana z komórek *Mucor miehei*), lipase acrylic resin from *Candida antarctica* (lipaza B immobilizowana na żywicy akrylowej, izolowana z komórek *Candida antarctica*), wszystkie odczynniki cz.d.a., produkcji Sigma-Aldrich. Katalizator lipase acrylic resin zastąpił wycofany z produkcji katalizator novozym 435 tego samego producenta, o tych samych parametrach.

Reakcje estryfikacji kwasów tłuszczowych prowadzono w termostatowanym zbiornikowym periodycznym reaktorze badawczym wyposażonym w mieszadło magnetyczne, termometr i nasadkę z chłodnicą. Dla wyznaczenia zależności kinetycznych prowadzono serie pomiarów w stałej temperaturze $T = 323\text{ K}$ dla zakresu zmian wartości początkowego stosunku molowego substratów, alkoholu do odpowiedniego kwasu, b , 1/1, 2,5/1, 3/1, 5/1. Odrębną serię pomiarów wykonano przy stałym początkowym stosunku molowym substratów $b = 3/1$ dla zmian temperatury w zakresie 313 – 333 K. Zmiany stężeń reagentów w przebiegu reakcji oznaczano analitycznie. W trakcie eksperymentów, w ustalonych odstępach czasu, pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano w nich miareczkowo stężenie grup karboksylowych poprzez oznaczenie liczby kwasowej, tj. masy wodorotlenku potasu potrzebnej do zobojętnienia wolnych kwasów organicznych. Dla wybranych syntez, przeprowadzonych przy jednakowym początkowym stosunku molowym substratów 3/1 oraz przy tym samym stężeniu katalizatora 0,625%mas., wykonano analizę chromatograficzną składu mieszaniny poreakcyjnej w różnych temperaturach. Zawartość lotnych składników organicznych w badanych mieszaninach poreakcyjnych oznaczono metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID). Każdy eksperyment w każdej serii wykonywano dwukrotnie - powtarzalność wyników była bardzo dobra.



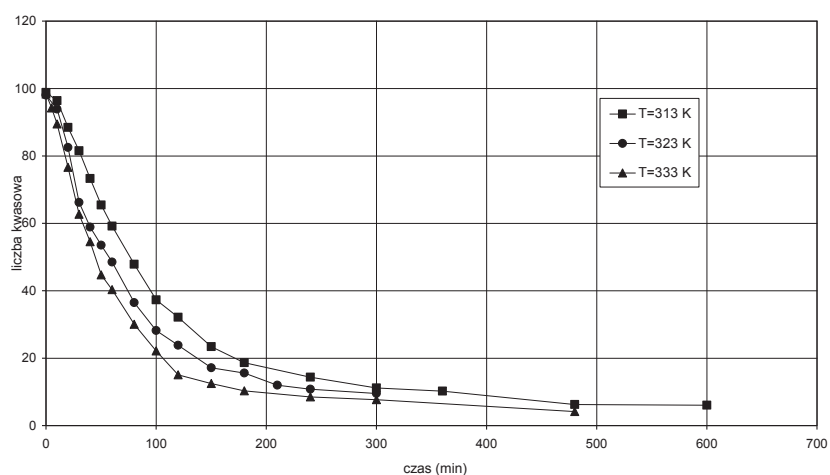
Rys. 1. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipozymie Mm dla różnych wariantów aktywowania katalizatora przed reakcją; różne temperatury aktywacji i różne stężenia oktanu
 Fig. 1. Effect of various activation methods on changes in acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % lipozymie Mm as catalyst; various activation temperatures and various concentration of octane

Kontynuowano, rozpoczęte w poprzedniej pracy [10], testowanie wymienionych wyżej katalizatorów enzymatycznych w reakcji syntezy kwasu oktanowego z alkoholem 1-oktylowym. Aktywację katalizatora lipozymie Mm prowadzono poprzez nasytanie próbki katalizatora różnymi związkami organicznymi w różnych ilościach. Katalizator lipozymie Mm umieszczano w niewielkiej ilości mieszaniny substratów, do której dodawano oktan, eter dimetylowy lub oktan i eter dimetylowy. Taki roztwór pozostawiano na 30 min. w temperaturze 293 K lub podgrzewano do temperatury 323 K, a następnie odsączano katalizator i umieszczano go w reaktorze, prowadząc reakcję wg rutynowej procedury. Wartości liczby kwasowej w przebiegu estryfikacji w obecności enzymu dla kilku wybranych serii aktywacji katalizatora zamieszczono na wykresie (rys. 1).

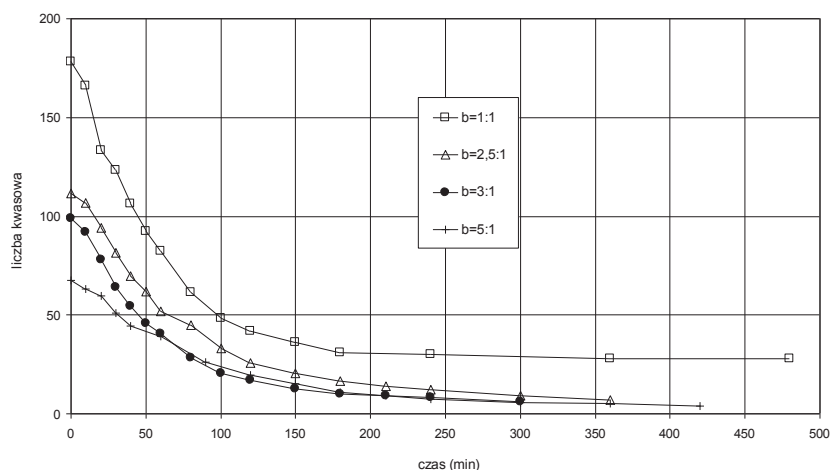
Zastosowane metody aktywacji katalizatora lipozymie Mm spowodowały podwyższenie wartości stopnia przereagowania kwasu oktanowego przy jednoczesnym skróceniu czasu reakcji. Jednak rezultat był porównywalny z działaniem katalizatora lipase acrylic bez dodatkowych zabiegów. Natomiast katalizator amano lipase okazał się nieprzydatny do katalizy estryfikacji kwasu oktanowego. Analizując te dane oraz wcześniejsze [10], zdecydowano w następnych eksperymentach używać jedynie katalizatora lipase acrylic w stężeniu 0,625% mas. (w dalszej części pracy skrótowo lipase).

Tabela 1. Parametry estryfikacji badanych kwasów tłuszczowych
 Table 1. Esterification parameters of investigated fatty acids

Kwas	Masa molowa, g/mol	Temp. wrzenia, °C	Alkohol	Temp. reakcji, K	Czas reakcji, min	Liczba kwasowa
pentanowy	102,13	186	oktylowy	323	180	12
heptanowy	130,19	223	oktylowy	323	240	80
nonanowy	158,23	254	oktylowy	323	300	2
dekanowy	172,26	269	oktylowy	323	300	6
dekanowy	172,26	269	izooktylowy	323	600	5
dodekanowy	200,32	299	oktylowy	333	600	8



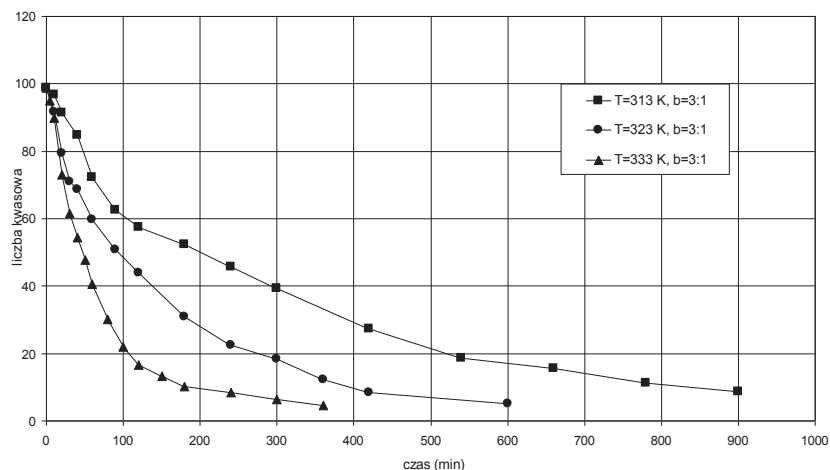
Rys. 2. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu dekanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipase, dla różnych temperatur. $b = 3/1$
 Fig. 2. Effect of temperature on course of acid number during esterification of decanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst. $b = 3/1$



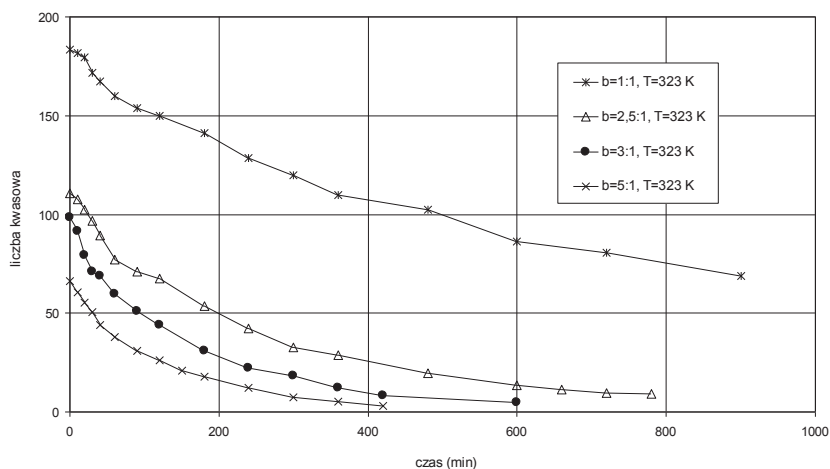
Rys. 3. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu dekanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas.

katalizatora lipase, dla różnych początkowych stosunków molowych substratów. $T = 323\text{ K}$
 Fig. 3. Effect of initial mole ratio of substrates on course of acid number during esterification of decanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst. $T = 323\text{ K}$

Ze względu na rosnące zainteresowanie przemysłu technologiami przyjaznymi środowisku, wydawało się celowym sprawdzenie, czy dla innych kwasów tłuszczowych o średniej długości łańcucha węglowego estryfikacja katalizowana tym enzymem okaże się skuteczna. W tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów estryfikacji kilku kwasów tłuszczowych. Reakcje prowadzono w obecności katalizatora enzymatycznego lipase w stężeniu 0,625% mas. przy wartości początkowego stosunku molowego substratów, alkoholu do kwasu, $b = 3/1$. Oceniano czas reakcji, potrzebny dla uzyskania końcowego stopnia przereagowania danego kwasu, mierzonego wartością liczby kwasowej. Pomiar prowadzony był do czasu, gdy kolejne dwa pomiary liczby kwasowej wykazywały tę samą wartość. Estryfikacja kwasu dodekanowego wymagała podwyższenia temperatury do 333 K, co jest już dosyć wysoką temperaturą dla reakcji enzymatycznych. Na podstawie przebiegu reakcji, opisanych w tabeli 1, do szczególnych badań kinetycznych wytypowano kwas nonanowy i kwas dekanowy.

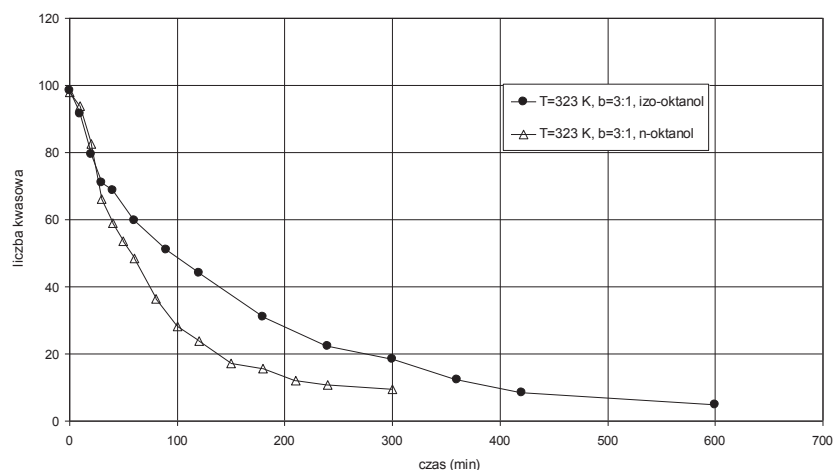


Rys. 4 Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu dekanowego *izo*-oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipase, dla różnych temperatur
 Fig. 4. Effect of temperature on course of acid number during esterification of decanoic acid with *iso*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst



Rys. 5. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu dekanowego *izo*oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipase, dla różnych początkowych stosunków molowych substratów
 Fig. 5. Effect of initial mole ratio of substrates on course of acid number during esterification of decanoic acid with *iso*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst

Kwas dekanowy (decanoic acid, nazwa zwyczajowa kwas kaprynowy, capric acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$. znajduje się w naturalnych produktach żywnościowych, np. w oleju palmowym i kokosowym. Estry kwasu dekanowego mają liczne zastosowania jako dodatki smakowe zapachowe do produktów przemysłu spożywczego i komponenty zapachowe w przemyśle perfumeryjnym. Dekaniany stosowane są w przemyśle farmaceutycznym jako selektywne składniki leków, umożliwiające odpowiednio rozłożoną w czasie ich dystrybucję w organizmie człowieka. Tak jak kwas heksanowy i oktanowy, a także ich mieszaniny, jak również mieszaniny kwasów z utworzonymi z nich estrami, kwas dekanowy jest stosowany w różnych produktach kosmetycznych, także do pielęgnacji niemowląt. Tak liczne zastosowania powodują stały wzrost produkcji kwasu dekanowego; należy on do chemikaliów wielo tonażowych o dużej dynamice wzrostu produkcji [9].



Rys. 6. Porównanie zmian liczby kwasowej w przebiegu estryfikacji kwasu dekanowego wobec 0,625% mas. katalizatora lipase przy użyciu *n*-oktanolu lub *iso*-oktanolu
 Fig. 6. Comparison of changes in decanoic acid number in reaction with *n*-octanol or *iso*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst

Przebieg reakcji estryfikacji kwasu dekanowego alkoholem *n*-oktylowym, reprezentowany zmianami liczby kwasowej w czasie reakcji w funkcji, odpowiednio, temperatury procesu oraz początkowego stosunku molowego substratów, alkoholu *n*-oktylowego do kwasu dekanowego, przedstawiono na wykresach (rys. 2, 3).

Tabela 2. Skład mieszaniny poreakcyjnej w reakcji kwasu dekanowego z *n*-oktanołem.

T = 323 K, b = 3/1, 0,625% mas. lipase

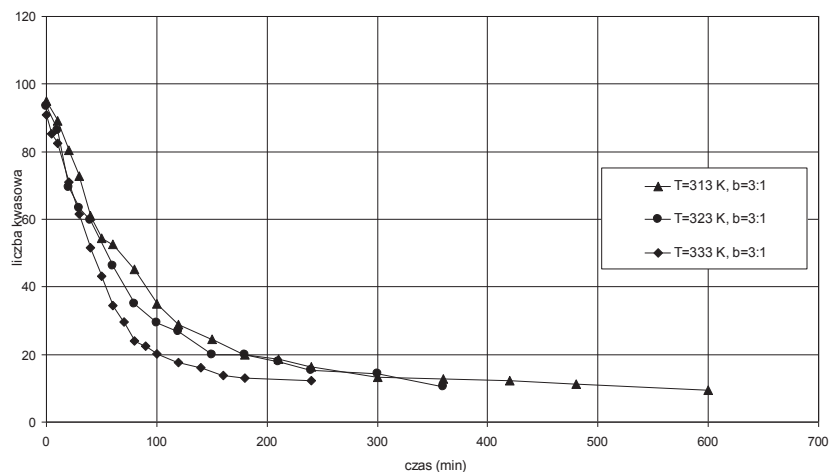
Table 2. Composition of end reaction mixture in the reaction of decanoic acid with *n*-octanol. T = 323 K, b = 3/1, 0.625 mass % lipase

Składnik	Reakcja z <i>izo</i> -oktanołem	Reakcja z <i>n</i> -oktanołem
	Stężenie, %mas	Stężenie, %mas
alkohol	50,1	48,5
kwas dekanowy	2,3	1,7
ester	45,2	48,9
pozostałe	2,3	0,9
suma	100	100

Na kolejnych wykresach (rys. 4, 5) zaprezentowano wpływ temperatury procesu i początkowego stosunku molowego substratów na zmiany liczby kwasowej w estryfikacji kwasu dekanowego alkoholem *izooktylowym*. Przebieg tej reakcji jest z punktu widzenia techniki laboratoryjnej znacznie bardziej stabilny, równomierny i pozwala osiągnąć bardzo wysokie stopnie przereagowania; jednak czas reakcji jest dłuższy. Porównanie przebiegu reakcji estryfikacji kwasu dekanowego alkoholem *n*-oktylowym i *izooktylowym* przedstawiono na rys.6. W obu reakcjach uzyskany produkt zawiera bardzo niewiele produktów niepożądanych, poza alkoholem, który był dodawany do reakcji w nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej. (Tabela 2).

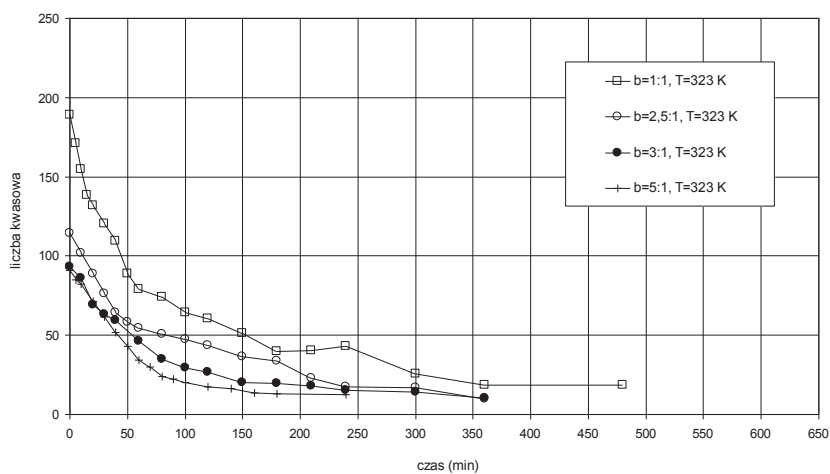
Do estryfikacji kwasów tłuszczowych użyto alkohol *n*-oktylowy i 2-etyloheksylowy (w podpisach skrótowo jako *izo*-oktanol). Są to wielo tonażowe surowce dla przemysłu chemicznego i przemysłów pokrewnych, o bardzo szerokim zastosowaniu. Wysoka temperatura wrzenia obu tych alkoholi, odpowiednio 195°C i 184°C, powoduje, że powstałe w reakcji z nimi estry są słabo lotne. Jest to istotne w produkcji tworzyw sztucznych, gdzie różne estry oktylowe stosuje się jako plastyfikatory, dodatki poprawiające stabilność termiczną i odporność na utlenianie; w przemyśle farmaceutycznym do produkcji leków i kosmetyków; w przemyśle spożywczym w reakcjach z olejami roślinnymi i tłuszczami zwierzęcymi [11]. Tym był podyktowany wybór tych właśnie izomerów alkoholu oktylowego w prowadzonych aktualnie badaniach nad syntezą estrów oktylowych niektórych kwasów tłuszczowych oraz we wcześniejszych pracach dotyczących estryfikacji, np. [12].

Kwas nonanowy (nonanoic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ występuje w naturze w postaci estrów w oleju pelargonii, stąd jego potoczna nazwa „kwas pelargonowy” (pelargonic acid). Zarówno sam kwas, jak i jego estry, mają zastosowanie jako herbicydy, a także w produkcji plastyfikatorów, lakierów, środków zapachowych, różnego typu gazów pieprzowych.



Rys. 7. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu nonanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipase, dla różnych temperatur

Fig. 7. Effect of temperature on course of acid number during esterification of nonanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst



Rys. 8. Zmiany liczby kwasowej w reakcji estryfikacji kwasu nonanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. katalizatora lipase, dla różnych początkowych stosunków molowych substratów

Fig. 8. Effect of initial mole ratio of substrates on course of nonanoic acid number during esterification with *n*-octanol over 0.625 mass % lipase as catalyst

Przebieg reakcji estryfikacji kwasu nonanowego alkoholem *n*-oktylowym w zależności od zmian temperatury procesu i początkowego stosunku molowego substratów przedstawiono na wykresach (rys. 7, 8), a w Tabeli 3. – skład mieszaniny po reakcyjnej.

Tabela 3. Skład mieszaniny poreakcyjnej w reakcji kwasu nonanowego z *n*-oktanolom.

T=323 K, b=3/1, 0,625% mas. lipase

Table 3. Composition of end reaction mixture in the reaction of nonanoic acid with *n*-octanol. T=323 K, b=3/1, 0.625 mass % lipase

Składnik	Czas retencji, min	Stężenie, % mas
	b = 1/1	b = 3/1
<i>n</i> -oktanol	6,6	48,2
kwas nonanowy	7,8	1,9
ester	81,0	46,4
pozostałe	4,6	3,5
suma	100	100

3. WNIOSKI

Przeprowadzono serie badań nad warunkami stosowania enzymów jako katalizatorów estryfikacji kwasów tłuszczowych o średniej długości łańcucha węglowego. Przedmiotem szczegółowych badań kinetycznych była synteza estrów oktylowych kwasu dekanowego i kwasu nonanowego. Jako katalizator zastosowano lipazę B uzyskaną z *Candida antarctica* osadzoną na żywicy akrylowej, produkt handlowy lipase arylic resin, w niskim stężeniu w stosunku do substratów, co jest istotne ze względu na cenę. W przebadanym zakresie zmian parametrów reakcji korzystne są wartości: temperatura 323 K; początkowy stosunek molowy alkoholu do kwasu 2,5/1 lub 3/1. Otrzymany produkt zawiera nieznaczną domieszkę produktów ubocznych, poza alkoholem, stosowanym w nadmiarze. Taka synteza w obecności klasycznego katalizatora chemicznego – kwasu siarkowego o stęż. 0,025% mas. trwa tylko 80 min [12], jednak wymaga wysokiej temperatury, a w warunkach przemysłowych zwykle potrzebne jest oczyszczenie produktu ze związków siarki.

Ze względu na liczne zastosowania estrów oktylowych kwasów tłuszczowych (np. [13]) niezwykle potrzebne są badania kinetyczne. Temperatura procesu 323 K pozwala na duże oszczędności energetyczne i materiałowe w konstrukcji aparatury.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [1] Torrelo G., Hanefeld U., Hollmann F., 2015. Biocatalysis. Catal. Lett., 145, 309-345. DOI 10.1007/s10562-014-1450-y.
- [2] Rajendran A., Palanisamy A., Thangavelu V., 2009. Lipase catalyzed ester synthesis for food processing industries. Braz. Arch. Biol. Technol., 52, 207-219.
- [3] Wang Z-q. et al., 2013. Proceedings of International Conference on Biological, Medical and Chemical Engineering. ISBN 978-1-60595-144-7.
- [4] Yadav G. D., Borkar I. V., 2008. Kinetic modeling of immobilized lipase catalysis in synthesis of *n*-butyl levulinate. Ind. Eng. Chem. Res., 47, 3358-3363.
- [5] Leszczak J. P., Tran-Minh C., 1998. Optimized enzymatic synthesis of methyl benzoate in organic medium. Operating conditions and impact of different factors on kinetics. Biotechnol. Bioeng., 60, 3, 356-360.
- [6] Yang H. et al. 2014. Sn-1,3-specific interesterification of soybean oil with medium-chain triacylglycerol catalyzed by lipozyme TL IM. Chinese Journal of Chemical Engineering, 22, 1016-1020.
- [7] Yadav G.D., Lahti P.S., 2006. Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation: Kinetics of forward and reverse reactions. Enzyme Microb. Tech., 38, 814-820.
- [8] Wang J. et al. 2013. Lipase-catalyzed synthesis of caffeic acid phenethyl ester in ionic liquids: Effect of specific ions and reaction parameters. Biotechnology and Bioengineering. Chinese Journal of Chemical Engineering, 21(12), 1376-1385. DOI: 10.1016/S1004-9541(13)60563-7.
- [9] <https://en.wikipedia.org/>
- [10] Kulawska M., Organek W., 2016. Estryfikacja kwasu oktanowego alkoholem *n*-oktylowym w obecności katalizatorów enzymatycznych. Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Chemicznej Polskiej Akademii Nauk, Zeszyt nr 20, 167-173.
- [11] grupaaazoty.com/pl
- [12] Kulawska M., Organek M., Organek W., 2017. Catalytic esterification of medium-chain fatty acids. Kinetic investigations. International Journal of Organic Chemistry, 7 (4), 336-345. DOI: [10.4236/ijoc.2017.74028A](https://doi.org/10.4236/ijoc.2017.74028A).
- [13] Szewczyk A., Hanczakowska E., 2010. Właściwości i zastosowanie średniołańcuchowych kwasów tłuszczowych (MCFA) i ich monoacylgliceroli (MCM). Wiadomości Zootechniczne, 48 (1), 21-26.

MARIA KULAWSKA, WIESLAW ORGANEK

INVESTIGATIONS ON THE APPLICATION OF ENZYMES IN THE SYNTHESIS
OF OCTYL ESTERS OF MEDIUM-CHAIN FATTY ACIDS

Kinetic experiments concerning use of enzymes as catalysts in the synthesis of octyl esters of fatty acids have been conducted. Nonanoic acid and decanoic acid were particularly investigated. Commercially available lipase acrylic resin in the concentration of 0.625 mass % has been used as catalyst. It is lipase B isolated from *Candida antarctica* immobilized on acrylic resin. Range of changed parameters are: temperature 313–333 K; initial mole ratio of substrates (alcohol to acid) 1/1; 2.5/1; 3/1; 5/1. The reaction with *n*-octyl alcohol proceeded distinctly faster than with *iso*-octyl alcohol. High conversion of acid has been obtained, the product contained only small amounts of undesired substances. The experiments showed good results in the synthesis of octyl esters of medium chain fatty acids in the presence of enzymes at mild reaction parameters; relatively low temperature of 323 K compared with the synthesis in the presence of classical chemicals.

Received: 28.08.2018

Accepted: 5.11.2018