

# MATEMATICKÉ MODELOVANIE ADSORPČNÉHO SUŠENIA ZEMNÉHO PLYNU

*Martin Šoltýs<sup>a</sup>, Jozef Markoš<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>*eustream, a.s. Votrubova 11/A, 821 09 Bratislava,*

<sup>b</sup>*Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,*

*e-mail: martin.soltys@eustream.sk*

*Tento článok sa zaoberá modelovaním sušenia zemného plynu od vody a vyšších uhľovodíkov použitím adsorpčného procesu. Poskytuje matematický model na simuláciu sušenia zemného plynu na skutočnej jednotke, ktorý je schopný predpovedať čas do nasýtenia náplne a čas na jej regeneráciu. Výpočtovej časti predchádza uvedenie teoretického základu potrebného k pochopeniu procesu.*

*Kľúčové slová: zemný plyn, sušenie, adsorpcia, silikagél, pseudohomogénny model*

Došlo 20. 1. 2013, prijato 26. 2. 2013

## 1. Úvod

V plynárenskom a ťažobnom priemysle niekedy dochádza k potrebám úpravy zloženia zemného plynu, aby boli splnené stanovené požiadavky jeho kvality. V prípade ťažby z podzemného zásobníka sa zemný plyn pri kontakte s ložiskovou vodou nasycuje vodnou parou. V prípade bývalých ropno-plynových ložísk môže byť tento plyn obohatený aj o vyššie uhľovodíky. Prítomnosť týchto látok v plynovodoch môže spôsobiť prevádzkové problémy alebo až poškodenie zariadení. Zemný plyn sa preto týchto zložiek pri ťažbe zbavuje a z procesu vystupujú okrem vyčisteného zemného plynu aj vyššie uhľovodíky ako kvapalný gazolín a vodná para ako kvapalná ložisková voda. Jednou z možností ako zbaviť zemný plyn vody a vyšších uhľovodíkov je adsorpčný proces. V súčasnosti sú k dispozícii sušiacie jednotky, ktoré použitím adsorpčného procesu s vhodne zvolenou náplňou dokážu súbežne separovať zo zemného plynu vodu i vyššie uhľovodíky. Takáto jednotka je inštalovaná i v Centrálnom areáli Gajary spoločnosti NAFTA, a.s., ktorú tvoria adsorpčné kolóny (obr. 1).



**Obr. 1** Detail na sústavu sušiacich kolón v Centrálnom areáli Gajary. Foto: Miloslav Červený

V tejto technológii adsorpčného sušenia zemného plynu sú použité ako adsorbenty silikagély s komerčným názvom Sorbead spoločnosti BASF. Schopnosť adsorbenta Sorbead typu H, ktorý tvorí hlavnú časť náplne kolóny, je adsorbovať okrem vodných pár i vyššie uhľovodíky. Adsorpčným sušením s takouto technológiou sa teda významne upravuje nielen rosný bod vody, ale aj rosný bod uhľovodíkov. Asi 20 % náplne tvorí adsorbent Sorbead WS, ktorý je uložený nad adsorbentom Sorbead H. Sorbead WS je jediný vysokokapacitný silikagélový adsorbent, ktorý je vodeodolný. Služi ako ochrana Sorbeadu H proti kondenzovanej vode a predlžuje jeho životnosť. Náplň adsorbentu je chránená zhora i zdola uložením vrstiev keramických guľičiek.

## 2. Adsorpcia

Množstvo naadsorbovanej látky je v rovnováhe závislé od veľkosti povrchu adsorbentu, od parciálneho tlaku adsorbujúcej sa zložky a od teploty. Naadsorbované množstvo  $q$  sa vyjadruje ako látkové množstvo alebo ako hmotnosť či objem na jednotku hmotnosti adsorbenta ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ). Najčastejšie sa experimentálne stanovujú adsorpčné izotermy, ktoré vyjadrujú závislosť rovnovážneho naadsorbovaného množstva od tlaku plynu pri konštantnej teplote.

V chemicko-inžinierskej praxi sa ešte stále často pre svoju jednoduchosť používa Langmuirova izoterma, ktorá bola odvodená teoreticky za predpokladu, že dochádza len k jednovrstvovej adsorpcii, ktorej pravdepodobnosť je rovnaká na všetkých miestach povrchu, pričom sa jednotlivé molekuly navzájom neovplyvňujú. Táto izoterma má tvar

$$q = k \frac{Kp}{1+Kp}, \quad (1)$$

kde  $k$  je maximálne možné naadsorbované množstvo plynu,  $K$  je konštanta, ktorá je len funkciou teploty a má tiež určitý fyzikálny význam, a  $p$  je tlak. Konštanta  $k$  je vo vzťahu so špecifickým povrchom adsorbenta a teoreticky by nemala závisieť od teploty, pričom  $K$  sa

s teplotou mení. Pri korelácii experimentálnych dát môžeme túto závislosť vyjadriť Arrheniovou rovnicou

$$K = K_{\infty} e^{Q/RT}, \quad (2)$$

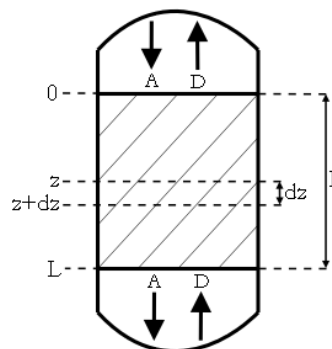
kde  $K_{\infty}$  je predexponenciálny faktor a  $Q$  energetický faktor. Za predpokladu, že jediný efekt interakcie zložiek v plynnej zmesi je redukcia voľného povrchu na adsorpciu jednej zložky zabratím tohto povrchu inými zložkami, možno teoreticky odvodiť Langmuirovu izotermy pre zložku v plynnej zmesi

$$q_i = k_i \frac{K_i p_i}{1 + \sum_j^N K_j p_j}, \quad (3)$$

kde  $k_i$  a  $K_i$  sú konštanty pre zložku  $i$  a v sume v menovateli zlomku sa sčítava cez všetky zložky v zmesi.  $p_i$  je parciálny tlak zložky  $i$ . Je obvyklé, že pre konštanty  $k_i$  a  $K_i$  zložiek zmesi sa používajú hodnoty konštant izotermy pre čisté zložky. Je termodynamicky možné ukázať, že adsorpcia je vždy exotermický dej, pri ktorom sa teplo uvoľňuje. Z toho vyplýva, že naadsorbované množstvo pri konštantnom tlaku so zvyšujúcou sa teplotou klesá. Preto je možné adsorbent regenerovať zvýšením teploty.

### 3. Matematický model adsorpčného sušenia

Simuláciu adsorpčných procesov sťažuje fakt, že nejde o ustálený, ale o dynamický proces. V priebehu času sa prevádzkové parametre pozdĺž kolóny menia. Zemný plyn obohatený o vyššie uhľovodíky je zmes s veľkým množstvom zložiek. Keby sme modelovali sorpciu všetkých analyticky stanoviteľných látok v takejto zmesi oddelene (prakticky by mohlo ísť aj o 40 stanoviteľných zložiek, teoreticky sa zvykne v zemnom plyne uvádzať prítomnosť až 100 zložiek), nielenže by tento postup viedol k úmerne väčšiemu počtu rovníc, ale potrebovali by sme veľké množstvo údajov v podobe fyzikálnych a chemických vlastností a parametrov (parametre adsorpčných izoteriem, koeficienty prestupu látky ap.), ktoré nie sú známe a ich experimentálne vyhodnotenie je nákladné na čas. Preto je vhodné rozdeliť zložky do tried, tzv. pseudozložiek, ktorým pridelíme určité vlastnosti a parametre vystihujúce všetky zložky v triede. Takýmito pseudozložkami môžu byť napríklad zmesi podľa počtu uhlíkov v molekule. Inou možnosťou je zvoliť skutočnú zložku, ktorá bude reprezentovať skupinu zložiek. V tejto práci pri modelovaní adsorpčnej kolóny sme zvolili takýto postup a uvažujeme tri takéto zložky: metán, n-hexán a vodu. Metán reprezentuje ľahké uhľovodíky, ktoré sa adsorbujú málo alebo vôbec nie, n-hexán reprezentuje ťažké uhľovodíky, ktorých sa zemný plyn pri sušení na inštalovanej sušiackej jednotke zbavuje. Výber týchto zložiek bol ovplyvnený dostupnosťou dát. Metán budeme uvažovať ako neadsorbujúcu sa zložku a sledovať budeme len koncentračné zmeny n-hexánu a vody pri procese sušenia. Budeme používať nasledovné označenie zložiek: n-hexán indexom „H“ a vodu indexom „V“. Prítomnosť ochrannej vrstvy náplne Sorbead WS nebudeme uvažovať; predpokladáme teda, že vrstvu tvorí len náplň Sorbead H.



**Obr. 2** Náčrt adsorpčnej kolóny k odvodeniu matematického modelu. „A“ označuje smer toku plynu pri adsorpcii, „D“ smer toku plynu pri desorpcii, teda pri regenerácii.

K odvodeniu modelu adsorpčnej kolóny na sušení zemného plynu so sypanou vrstvou adsorbenta zavedme nasledujúce **predpoklady**:

- piestový tok tekutiny o konštantnej mimovrstvovej rýchlosti  $u$ ,
- zanedbanie odporu vonkajšieho a vnútorného prestupu látky a kinetiky adsorpcie,
- izobarické podmienky,
- nulové adsorpčné teploty adsorbujúcich sa zložiek, zanedbanie odporu prestupu tepla z plynnej do tuhej fázy a adiabatický proces.

Prvý predpoklad umožňuje zanedbanie axiálnej a radiálnej disperzie. Druhý predpoklad umožňuje zanedbanie niektorých transportných javov a vyplýva z neho, že koncentrácia zložky  $i$  v hlavnom toku plynu, koncentrácia zložky  $i$  na povrchu častice adsorbenta a koncentrácia zložky  $i$  v celom priereze tejto častice sú zhodné. Tretí z predpokladov umožňuje zanedbať tlakovú stratu sypanej vrstvy a stratu celkového tlaku v dôsledku samotnej adsorpcie. Posledné z predpokladov sa týkajú zjednodušenia entalpickej bilancie. Zanedbanie odporu prestupu tepla zabezpečuje, že v danom mieste a čase sa teplota tuhej fázy sa rovná teplote plynnej fázy.

Priestor kolóny obsahujúci sušiacu výplň má tvar valca s konštantným kruhovým prierezom o ploche  $S$  pozdĺž osi a výškou  $L$ . Zvoľme objemový element výšky  $dz$  o objeme  $dV = S dz$  podľa obr. 2, ktorým preteká plyn. Hmotnosť tohto objemového elementu je  $dm = \rho_b S dz$ , kde  $\rho_b$  je sypná hustota náplne. Pre **látkovú bilanciu** zložky  $i$  v tomto elemente platí

$$(\dot{n}_i)_z - \rho_b S dz \frac{\partial q_i}{\partial t} = (\dot{n}_i)_{z+dz} + \varepsilon_b \frac{\partial n_i}{\partial t}, \quad (4)$$

kde  $(\dot{n}_i)_z$  je tok látkového množstva zložky  $i$  cez prierez v mieste  $z$ ,  $q_i$  je naadsorbované množstvo zložky  $i$  na jednotku hmotnosti adsorbenta,  $t$  je čas a  $\varepsilon_b$  je medzerovitost náplne. Prvý člen na ľavej strane rovnice predstavuje vstup zložky  $i$  do objemového elementu a druhý člen úbytok množstva zložky  $i$  v plyne naadsorbovaním v objemovom elemente na tuhú fázu. Prvý člen na pravej strane rovnice predstavuje výstup zložky

$i$  z objemového elementu a druhý člen časovú akumuláciu zložky  $i$  v plynnej fáze. Keďže v adsorpčných izotermách vystupujú parciálne tlaky zložiek, je vhodné vyjadriť tok látkového množstva zložky  $i$  pomocou stavovej rovnice

$$\dot{n}_i = y_i \dot{n} = y_i \frac{p\dot{V}}{ZRT} = \frac{p_i \dot{V}}{ZRT}, \quad (5)$$

kde  $T$  je teplota plynu,  $\dot{V}$  je objemový prietok plynu a  $Z$  je kompresibilitný faktor zmesi zemného plynu. Pripomeňme, že  $\dot{V} = Su$ . Predpokladajme, že kompresibilitný faktor  $Z$  nie je funkciou  $z$  a  $t$ . (V skutočnosti predpoklad izobarických podmienok nestačí k nezávislosti kompresibilitného faktora od  $z$  a  $t$ , pretože je závislý aj od teploty a zloženia plynu, ktoré sa, samozrejme, pozdĺž kolóny a v čase menia.) Vynásobením rovnice (4) členom  $1/Sdz$  pre  $dz \rightarrow 0$  dostaneme použitím (5)

$$\frac{\varepsilon_b}{ZR} \frac{\partial \left( \frac{p_i}{T} \right)}{\partial t} = - \frac{u}{ZRT} \frac{\partial \left( \frac{p_i}{T} \right)}{\partial z} - \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t}. \quad (6)$$

Časovú závislosť naadsorbovaného množstva tak môžeme vyjadriť pomocou časových a priestorových závislostí parciálnych tlakov adsorbujúcich sa zložiek a teploty.

Podobným postupom možno zostaviť entalpickú bilanciu objemového elementu, kde však vzhľadom k predpokladu zanedbania adsorpčných tepiel zložiek bude chýbať člen vyjadrujúci zmenu entalpie naadsorbovaním sa zložiek. Potom má **entalpická bilancia** tvar

$$\left[ \varepsilon_b c_{pg} \rho_g + (1 - \varepsilon_b) c_{ps} \rho_s \right] \frac{\partial T}{\partial t} = -u c_{pg} \rho_g \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (7)$$

kde  $c_{pg}$  je merná tepelná kapacita plynu,  $\rho_g$  je hustota plynu,  $c_{ps}$  je špecifická tepelná kapacita tuhej fázy a  $\rho_s$  je hustota tuhej fázy tvorenej adsorbentom. Tieto štyri veličiny nebudeme považovať za funkcie funkciou  $z$  a  $t$  a budeme ich teda považovať za konštanty. Na vyjadrenie derivácií  $\frac{\partial q_i}{\partial p_j}$  a  $\frac{\partial q_i}{\partial T}$  zvolíme pre adsorpčnej rovnováhy izotermu v Langmuirovom tvare.

**Počiatkové a okrajové podmienky** majú tvar:

$$p_H(z, 0) = 0, \quad p_V(z, 0) = 0, \quad T(z, 0) = T_{poč},$$

$$p_H(0, t) = p_H^f, \quad p_V(0, t) = p_V^f, \quad T(0, t) = T_{ads}, \quad (8)$$

kde  $p_H^f, p_V^f$  sú konštanty vyjadrujúce zloženie vstupujúceho plynu v parciálnych tlakoch,  $T_{ads}$  je teplota vstupujúceho plynu pri adsorpcii.  $T_{poč}$  je teplota v kolóne pred začatím adsorpcie, ktorá môže byť všeobecne iná než  $T_{ads}$ . Tvar počiatkových podmienok vyplýva z toho, že pred začiatkom sušenia ( $t = 0$ ) sa v náplni pozdĺž celej kolóny nenachádzajú žiadne adsorbujúce sa zložky, teda ich parciálne tlaky sú nulové. Tvar okrajových podmienok vyplýva z toho, že zloženie vstupujúceho plynu sa počas sušenia nemení a parciálne tlaky adsorbujúcich sa zložiek na vstupe ( $z = 0$ ) sú konštantné. Tento model predstavuje pseudohomogénny jednorozmerný model adiabatického adsorbéra

s pevným lôžkom s piestovým tokom so zanedbaním tlakovej straty a adsorpčných tepiel zložiek, ktorého náplň sa regeneruje zvýšením teploty. Matematicky tento model predstavuje sústavu dvoch kvázilineárnych parciálnych diferenciálnych rovníc a jednej lineárnej parciálnej diferenciálnej rovnice prvého rádu závislých premenných  $p_H(z, t), p_V(z, t), T(z, t)$  so zadanými počiatkovými podmienkami v  $t = 0$  a okrajovými podmienkami v  $z = 0$ . Sústavu riešime numericky a na riešenie použijeme metódu konečných diferencií. Časové a priestorové derivácie závislých premenných v sústave nahradíme spätnými diferenciálnymi formulami

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_i}{\partial z} &\approx \frac{(p_i)_m^n - (p_i)_{m-1}^n}{\Delta z} & \frac{\partial p_i}{\partial t} &\approx \frac{(p_i)_m^n - (p_i)_m^{n-1}}{\Delta t}, \\ \frac{\partial T}{\partial z} &\approx \frac{(T)_m^n - (T)_{m-1}^n}{\Delta z} & \frac{\partial T}{\partial t} &\approx \frac{(T)_m^n - (T)_m^{n-1}}{\Delta t}, \end{aligned} \quad (9)$$

kde  $\Delta z$ , resp.  $\Delta t$  je dĺžka diskretizačného kroku v priestorovej, resp. časovej súradnici. Dolný index ( $m$ ), resp. horný index ( $n$ ) označuje bod na priestorovej, resp. časovej súradnici. Počet diskretizačných bodov v časovej súradnici je  $N_z = \frac{L}{\Delta z}$ .

V každom časovom kroku potom numericky riešime  $3 \times N_z$  nelineárnych algebrických rovníc o neznámych  $(p_H)_m^n, (p_V)_m^n, (T)_m^n, m = 1, 2, \dots, N_z$ , kde prvým odhadom je priestorový profil z predchádzajúceho časového kroku. Výpočet adsorpčného procesu sa skončí, keď koncentrácia n-hexánu alebo vody v plyne na výstupe prekročí určitú kritickú hodnotu, ktorá vyplýva z nárokov na spracovaný zemný plyn. Táto hodnota súvisí s požadovaným rosným bodom uhl'ovodíkov a vody na výstupe. V tomto momente sa začne výpočet desorpčného procesu: zmení sa smer toku plynu a teplota vstupujúceho plynu. Zloženie vstupujúceho plynu, tentoraz vstupujúceho už zo spodku kolóny (viď obr. 2), sa nemení, čo vyplýva z technológie sušenia inštalovanej v Centrálnom areáli Gajari, opísanej v kapitole 1. Zmena smeru toku plynu má v látkovej a entalpickej bilancii vplyv na znamienko

konvektívnych členov  $\frac{u}{ZR} \frac{\partial \left( \frac{p_i}{T} \right)}{\partial z}$  a  $u c_{pg} \rho_g \frac{\partial T}{\partial z}$ . Pri prepnutí režimov môže dôjsť aj k zmene absolútnej hodnoty prietoku plynu a zmení sa teda aj absolútna hodnota mimovrstvovej rýchlosti  $u$  (v našom prípade sa výrazne zníži). Okrem zmeny znamienka konvektívnych členov sa zmení aj okrajová podmienka v (5 - 9) na

$$p_H(L, t) = p_H^f, \quad p_V(L, t) = p_V^f, \quad T(L, t) = T_{des}, \quad (10)$$

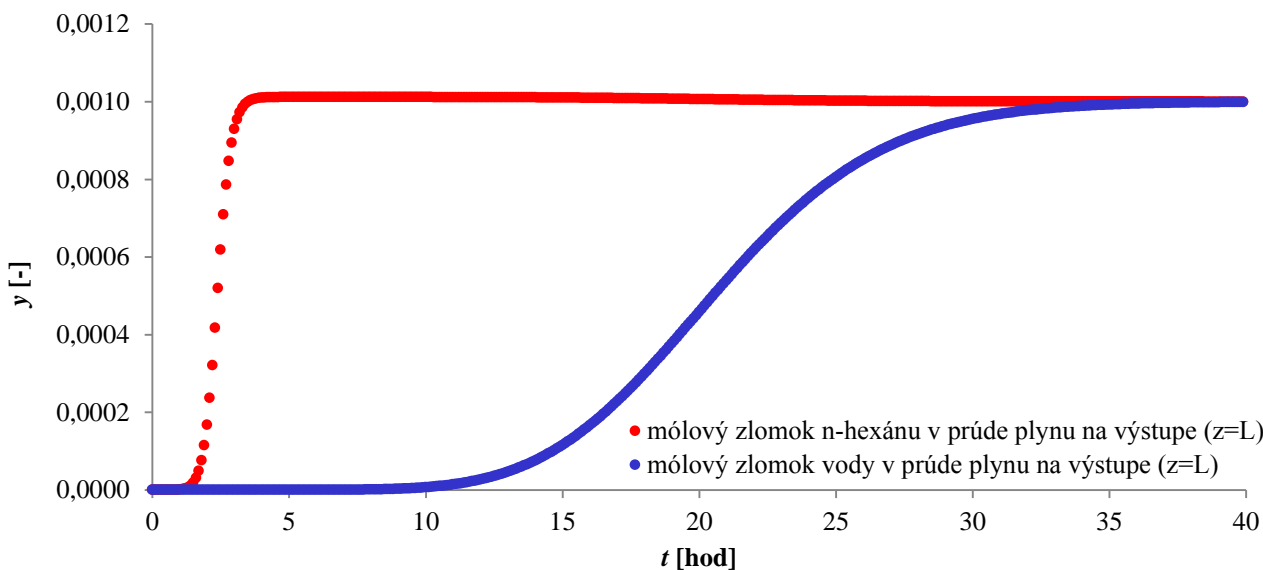
keďže sa zmenila súradnica v ktorej je táto okrajová podmienka zadaná - zloženie plynu je už konštantné na spodku kolóny ( $z = L$ ), namiesto na vrchu kolóny ( $z = 0$ ).  $T_{des}$  je teplota, na ktorú je zahriaty regeneračný plyn pred vstupom do kolóny. Počiatková podmienka vyplýva z profilu z posledného časového kroku v adsorpčnom procese. Vzhľadom na zmenu okrajovej podmienky sa vo výpočte pri desorpčnom procese zmenia diferenčné formuly pre priestorové derivácie vzhľadom na priestorovú súradnicu zo spätných na dopredné

$$\frac{\partial p_i}{\partial z} \approx \frac{(p_i)_{m+1}^n - (p_i)_m^n}{\Delta z} \quad \frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{(T)_{m+1}^n - (T)_m^n}{\Delta z}. \quad (11)$$

Desorpčný proces prebieha, kým sa adsorbent nezregeneruje po celej dĺžke kolóny. V našom prípade to znamená, že po celej dĺžke musí hodnota naadsorbovaného množstva adsorbujúcich sa zložiek zodpovedať rovnovážnej hodnote pri teplote a zložení vstupujúceho regeneračného plynu. To, či je adsorbent zregenerovaný po celej dĺžke, možno sledovať na grafe závislosti naadsorbovaného množstva od času a priestorovej súradnice. Prípadne stačí sledovať hodnotu naadsorbovaného množstva na vrchu kolóny ( $z = 0$ ), keďže zrejme na tomto mieste dôjde k regenerácii až na konci desorpčného cyklu. Keď teda veličiny  $q_H(0, t)$ ,  $q_V(0, t)$  dosiahnu hodnoty zodpovedajúce rovnovážnym hodnotám pri teplote a zložení vstupujúceho regeneračného plynu, výpočet desorpčného cyklu sa ukončí. V skutočnosti je na úplnú regeneráciu kolóny ešte potrebný čas na ochladenie veže na teplotu pri adsorpcii; výpočet tohto času však už nie je súčasťou nášho modelu. Stavové správanie plynnej zmesi sme popisovali viriálnym rozvojom s tlakovými viriálnymi koeficientami [1], ktorého použitie má výhodu v tom, že sa dá z neho explicitne vyjadriť mólový objem (prípadne celkové látkové množstvo zmesi). Viriálne koeficienty zložiek boli prevzaté z [2]. Na odhad vlastností adsorbenta sme použili údaje z literatúry regresiou experimentálnych dát, prípadne sme ich odhadli. Tab. 1 zhrňa vlastnosti adsorbenta použité pre prezentovaný model. Matematický model sme riešili vo výpočtovom prostredí Maple 14 spoločnosti Maplesoft.

#### 4. Výsledky

Matematický model prezentovaný v predchádzajúcej podkapitole by mohol primárne slú-



**Obr. 3** Časová závislosť mólových zlomkov separovaných zložiek na výstupe plynu z kolóny v režime adsorpcie (priernikové krivky) pri tlaku 3,5 MPa, prietoku plynu 2 mil. m<sup>3</sup>(15 °C, 101,325 kPa)/deň, teplote vstupujúceho plynu 20°C a vstupných koncentráciách separovaných zložiek v plyne  $y_H^f = y_V^f = 0,001$

žiť na predikciu času potrebného na adsorpčný a desorpčný proces pri sušení zemného plynu. Pri testovaní modelu sme za vstupné premenné (prevádzkové podmienky, parametre zariadenia) zadávali hodnoty zhodné alebo porovnateľné so skutočnými, používanými na sušiackej jednotke v Centrálnom areáli Gajary. Pri dĺžkach diskretizačných intervalov menších než  $\Delta z = 0.2$  m a  $\Delta t = 0.01$  hod sa výsledné hodnoty časov adsorpčného a desorpčného cyklu už menili v miere zanedbateľnej pre prax a výpočet trval neprakticky dlho.

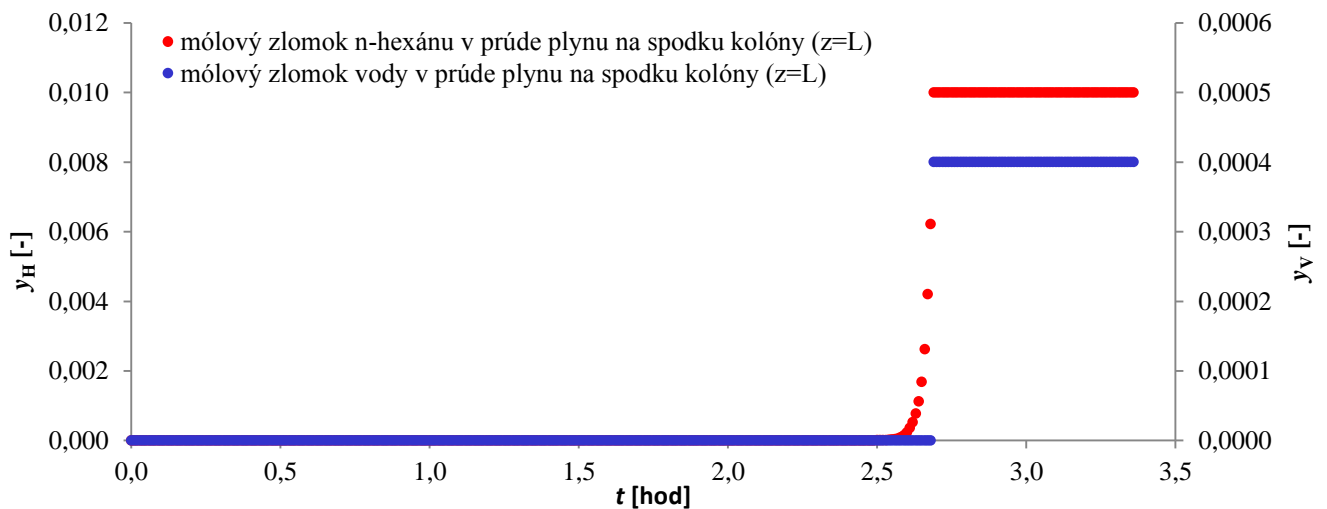
**Tab. 1** Vlastnosti adsorbenta (\* – vlastnosti boli odhadnuté)

konštanty adsorpčnej izotermy		referencia
$K_H$ [mol.kg <sup>-1</sup> ]	5,7	
$K_{\infty H}$ [-]	$3 \cdot 10^{-9}$	[3]
$Q_H$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	26796	
$K_V$ [mol.kg <sup>-1</sup> ]	203	
$K_{\infty V}$ [-]	$1 \cdot 10^{-12}$	[4]
$Q_V$ [J.mol <sup>-1</sup> ]	42742	
štruktúrne vlastnosti adsorbenta		
$\rho_b$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	700	[5]
$\varepsilon_b$ [-]	0,36	
$\rho_s$ [kg.m <sup>-3</sup> ]	1800	*
$c_{ps}$ [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	900	

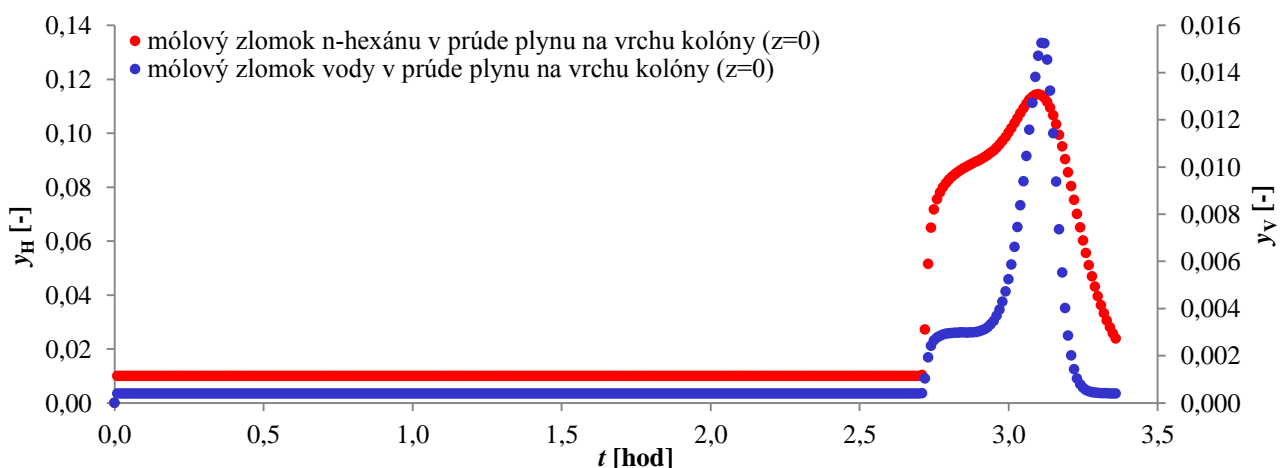
Ukážme najprv, ako tento model predpovedá priernikové krivky, vyjadrujúce časovú závislosť koncentrácie zložky na výstupe z kolóny, v režime adsorpcie až do stavu úplného nasýtenia adsorbenta. Na obr. 3 sú znázornené priernikové krivky pre obidve separované zložky s totožnou vstupnou koncentráciou.

Z obrázku je vidieť, že kapacita adsorbenta pre n-hexán sa naplní omnoho skôr než kapacita vody, čo vyplýva z tvaru izoteriem pre tieto zložky na danom adsorbente. Dá sa preto očakávať, že pri porovnateľnom obsahu vyšších uhlíkov a vody vo vstupujúcom plyne bude dĺžku adsorpčného cyklu udávať nasýtenie adsorbenta vyššími uhlíkmi. Po nasýtení adsorbenta n-hexánom je jeho výstupná koncentrácia určitý čas vyššia než vstupná a postupne sa znižuje, čo je spôsobené postupným vytesňovaním naadsorbovaných molekúl n-hexánu molekulami vody.

V praxi sa adsorpčný cyklus ukončí po dosiahnutí určitej hodnoty výstupnej koncentrácie vyšších uhlíkov alebo vody, takže nedôjde k úplnému nasýteniu adsorbenta žiadnou z týchto zložiek. Znárodňuje to obr. 4, resp. obr. 5, na ktorom je znázornený časový priebeh zloženia plynu na vrchu, resp. spodku kolóny. Ako kritérium pre zmenu režimu z adsorpcie na desorpciu sme v tomto prípade zvolili, že výstupná koncentrácia n-hexánu alebo vody (v mólových zlomkoch) presiahne polovicu vstupnej koncentrácie. Na obr. 4 je vidieť, ako asi po dvoch hodinách začne stúpať výstupná koncentrácia n-hexánu na spodku kolóny.



**Obr. 4** Časová závislosť mólových zlomkov separovaných zložiek na spodku sušiacej kolóny ( $z=L$ ) pri tlaku 7 MPa, prietoku plynu pri adsorpcii 1 mil.  $\text{m}^3(15^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})/\text{deň}$ , prietoku plynu pri desorpcii 16 tis.  $\text{m}^3(15^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})/\text{hod}$ , teplote vstupujúceho plynu pri adsorpcii  $20^\circ\text{C}$ , teplote vstupujúceho plynu pri desorpcii  $297^\circ\text{C}$  a vstupných koncentráciách separovaných zložiek  $y_H^f = 0,01$ ,  $y_V^f = 0,0004$ . Prepnutie režimu z adsorpcie na desorpciu sa uskutočnilo v čase 2,69 hod.

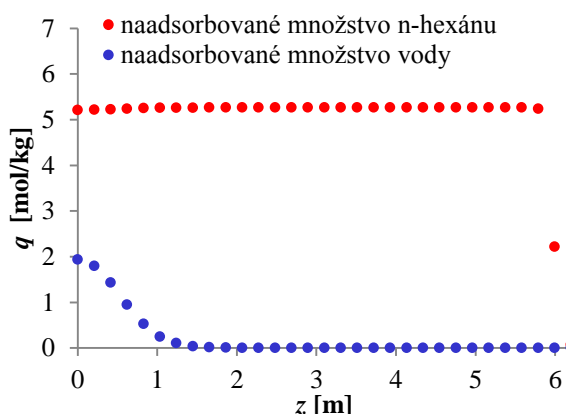


**Obr. 5** Časová závislosť mólových zlomkov separovaných zložiek na vrchu sušiacej kolóny ( $z=0$ ) pri tlaku 7 MPa, prietoku plynu pri adsorpcii 1 mil.  $\text{m}^3(15^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})/\text{deň}$ , prietoku plynu pri desorpcii 16 tis.  $\text{m}^3(15^\circ\text{C}, 101,325 \text{ kPa})/\text{hod}$ , teplote vstupujúceho plynu pri adsorpcii  $20^\circ\text{C}$ , teplote vstupujúceho plynu pri desorpcii  $297^\circ\text{C}$  a vstupných koncentráciách separovaných zložiek  $y_H^f = 0,01$ ,  $y_V^f = 0,0004$ . Prepnutie režimu z adsorpcie na desorpciu sa uskutočnilo v čase 2,69 hod

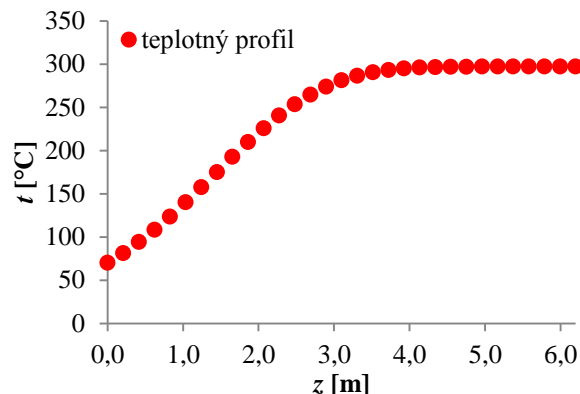


V momente naplnenia uvedeného kritéria je v čase približne 2,5 hod režim prepnutý na desorpciu. Na mieste, kde v adsorpčnom režime vychádzal z kolóny vyčistený plyn, v desorpčnom režime vstupuje zahriaty regeneračný plyn s rovnakou vstupnou koncentráciou ako pri adsorpcii, takže zloženie sa na spodku kolóny v tomto režime nemení. Obr. 5 znázorňuje časový priebeh zloženia na vrchu kolóny. V adsorpčnom režime je na tomto mieste zloženie konštantné, keďže tu vstupuje surový plyn s nemenným zložením. V režime desorpcie by sme očakávali, že na výstupe plynu na vrchu kolóny vzrastie koncentrácia obidvoch separovaných zložiek, ktorých adsorbovaný podiel sa z adsorbenta desorbuje a vystupuje z kolóny v plynnej fáze. Prípad na obr. 5 to potvrdzuje. Mólový zlomok vody vo vystupujúcej plynnej zmesi na vrchu kolóny v určitom čase prekročí mólový zlomok n-hexánu. To zrejme vyplýva z toho, že adsorbent je v okamihu prepnutia režimu nasýtený alebo čiastočne nasýtený vodou len na vrchu kolóny, takže tento naadsorbovaný podiel sa desorbuje neskôr, keďže teplota sa zvyšuje postupne v smere prúdenia regeneračného plynu, teda zdola kolóny nahor. (Treba si uvedomiť, že pri desorpčnom režime prúdi plyn zdola hore, čo v zmysle uvedených obrázkov znamená sprava doľava.) To potvrdzuje obr. 6, na ktorom je posledný profil naadsorbovaného množstva zložiek z riešenia sústavy v adsorpčnom režime, a obr. 7, na ktorom je teplotný profil v kolóne v polovici desorpčného režimu.

Po desorpcii separovaných zložiek z celého profilu adsorbenta sa koncentrácia zložiek na výstupe z vrchu kolóny rovná koncentrácii vstupujúceho regeneračného plynu, keďže sa už v kolóne plynná fáza neobohacuje o desorbovaný podiel, a režim desorpcie sa tak môže ukončiť. Použitím nášho modelu možno prostriedkami systému Maple koncentračné alebo teplotné priestorové profily vizualizovať dynamicky, v závislosti na čase, a získať tak lepší prehľad o dynamike celého procesu sušenia.



**Obr. 6** Profil naadsorbovaných množstiev separovaných zložiek v okamihu prepnutia z adsorpčného na desorpčného ( $t = 2,69$  hod),  $L = 6,2$  m



**Obr. 7** Teplotný profil v kolóne v polovici desorpčného režimu ( $t = 3,03$  hod),  $L = 6,2$  m

## 5. Závěr

Uvedený matematický model je schopný predpovedať dobu záťaže do nasýtenia adsorbenta a dobu regenerácie pri desorpcii za zvýšenej teploty. Simuláciou použitím tohto modelu je tiež možné sledovať vplyv rozličných prevádzkových parametrov na koncentračné a teplotné podmienky pozdĺž celej adsorpčnej kolóny v čase. Pochopiteľne existujú možnosti, ako obsah tejto práce rozšíriť a spresniť. Prezentovaný model adsorpčnej kolóny sa dá v mnohých smeroch spresniť jednak zavedením menšieho množstva zjednodušujúcich predpokladov, jednak experimentálnou prácou. Uvažovaním niektorých dejov, ktoré sme zanedbali (axiálna a radiálna disperzia, tlaková strata, kinetika adsorpcie, adsorpčné tepla, neadiabatické podmienky atď.), by sme získali rigoróznejší model adsorpčnej kolóny, potrebovali by sme však viacej experimentálne zistiteľných údajov o náplni a chemických zložkách obsiahnutých v plyne. V riešení zložitejšieho modelu by mohlo byť nápomocné i použitie komerčného programu na riešenie adsorpčných procesov, napr. Aspen Adsorption. Spresnenie modelu by bolo možné aj uvažovaním väčšieho počtu adsorbujúcich sa zložiek, s čím by však narástlo okrem počtu rovníc v sústave aj množstvo experimentálnej práce. Zaujímavé by tiež bolo sledovať vplyv vrstvy náplne Sorbead WS na proces sušenia, čo by vyžadovalo platnosť iných hodnôt pre vlastnosti z tab. 1 na určitom úseku diskretizačnej siete.

## Literatura

1. Novák, J. P. et al.: Termodynamické vlastnosti plynů. VŠCHT, Praha 2007.
2. Dymond, J. H. et al.: Landolt-Börnstein Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Subvolume A: Virial Coefficients of Pure Gases (Vol. 21). Springer-Verlag, Berlin 2002.
3. Gonzalez, A. J., Holland, C. D.: Adsorption Equilibria of the Light Hydrocarbon Gases on Activated Carbon and Silica Gel; AIChE Journal, 17 (2), 1971, 470-475.

4. Pedram, E. O., Hines, A. L.: Pure Adsorption of Water on Mobile Sorbead R Silica Gel; Journal of Chemical Engineering Data , 28 (1), 1983, 11-14.
5. BASF: KC-Trockenperlen H (Propekt). [http://www.catalysts.pro/downloads/public/pdfs/Adsorbents/82011BF-9244\\_A4\\_KC-Trocken-H\\_Datasheet.pdf](http://www.catalysts.pro/downloads/public/pdfs/Adsorbents/82011BF-9244_A4_KC-Trocken-H_Datasheet.pdf) (prístupné 17.12. 2012).

### Summary

*Martin Šoltýs<sup>a</sup>, Jozef Markoš<sup>b</sup>*  
*<sup>a</sup>eustream, a.s.*

*<sup>b</sup>Institute of Chemical and Environmental Engineering,  
Slovak University of Technology*

### *Mathematical Modelling of Natural Gas Dehydration by Adsorption Process*

The paper deals with gas dehydration and hydrocarbon recovery from natural gas using adsorption process. A mathematical model of adsorption process is developed for the simulation of natural gas dehydration on a real unit which is capable of prediction of loading and regeneration time. The results are discussed. The paper also provides theoretical background for understanding the process and problem solving.