

УДК 542.61

## СЛОЖНЫЕ КОЛОННЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ АДСОРБЦИЕЙ

Кондратьев А.А., Кондратьев Ю.А., Самойлов Н.А., Сидоров Г.М.<sup>1</sup>

*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа*

*<sup>1</sup>e-mail: kaskad@ufanet.ru*

**Аннотация.** Для уменьшения энергозатрат при разделении смесей адсорбцией предлагаются новые конструкции секционированных аппаратов, в которых использованы принцип работы колонн с полностью связанными потоками.

Предлагаемые конструкции аппаратов представляют собой адсорберы с одной, двумя или тремя отдельными хроматографическими секциями. В адсорбере легко регулируется качество промежуточной фракции по содержанию легких компонентов подводом тепла в хроматографическую секцию.

**Ключевые слова:** адсорбция, колонны с полностью связанными потоками, регенерированный адсорбент, хроматографическая секция, энергозатраты

Разделение смесей адсорбцией относится к энергоемким массообменным процессам, осуществляемым, как правило, в простых односекционных колоннах, реже в колоннах с боковыми отборами.

В процессе адсорбции в нисходящем потоке адсорбента формируется смесь адсорбированных компонентов разделяемой смеси. Восходящий поток газа (жидкости) очищается от адсорбируемых компонентов, которые десорбируются за счет теплоподвода, создавая поток десорбата в нижней части адсорбера.

За последние десятилетия обсуждалась и некоторыми исследователями показана возможность уменьшения энергозатрат в массообменных аппаратах при разделении смесей на несколько продуктов, если вместо простых колонн использовать более сложные колонны, в частности, колонны с полностью связанными материальными и тепловыми потоками, а также интенсифицировать адсорбционные процессы за счет секционирования аппаратов [1-3], однако до настоящего времени в практике адсорбционного разделения смесей более сложные колонны, кроме колонн с боковыми отборами, не используются.

Теоретический анализ и расчеты показывают, что и в процессах адсорбции могут быть уменьшены энергозатраты, если вместо простых колонн использовать колонны, соединенные по схемам, аналогичным схемам ректификационных колонн с отпарными и укрепляющими секциями или с использованием принципа работы колонн с полностью связанными потоками [4, 5] с разделением исходного сырья на три или четыре компонента.

Для реализации нового способа адсорбции в промышленности необходимо иметь соответствующую секционированную конструкцию адсорбера.

На рис. 1 изображена схема адсорбера непрерывного действия [6], разработанная для разделения трехкомпонентной смеси на три продукта, каждый из которых представляет собой концентрат одного из компонентов в движущемся слое адсорбента, имеющий отдельную хроматографическую секцию.

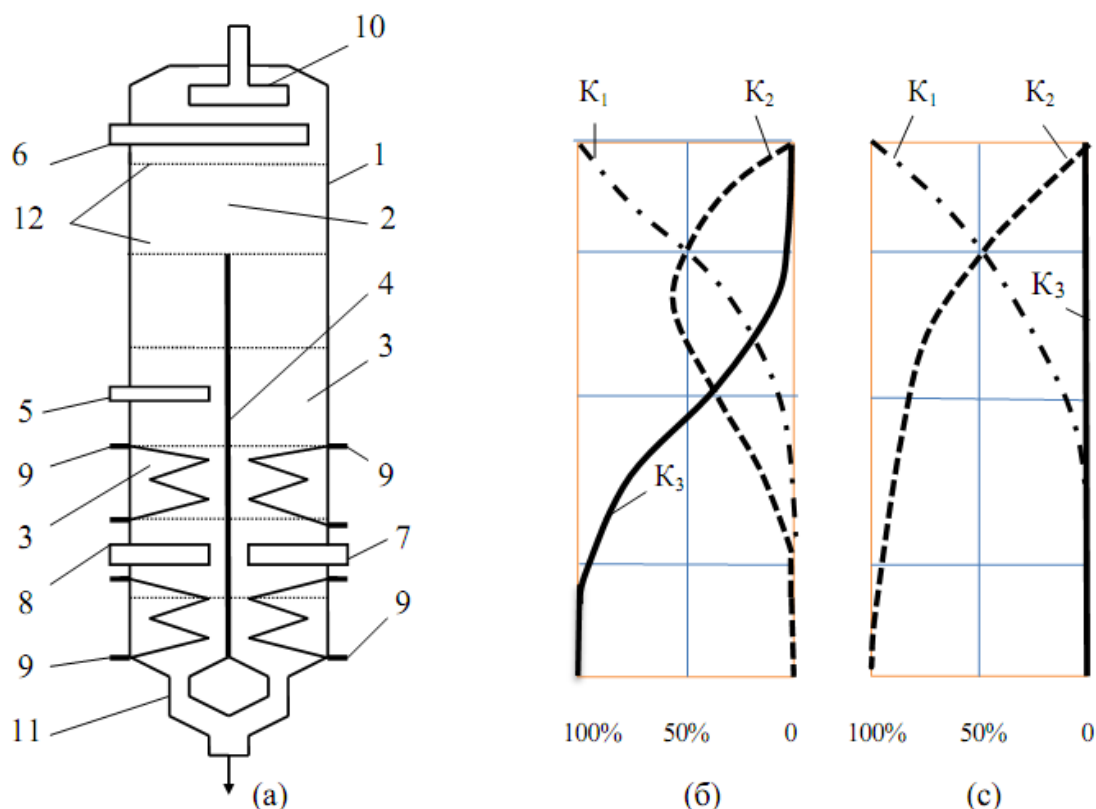


Рис. 1. Схема адсорбера непрерывного действия (а) и распределения концентраций компонентов  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  в газовой фазе в левой (б) и правой (с) секциях адсорбера для разделения трехкомпонентной смеси

Адсорбер содержит корпус 1, в котором размещены адсорбционные секции 2 и хроматографические секции 3, разделенные вертикальной пластиной 4. Между адсорбционной и первой хроматографической секциями располагается распределительная тарелка 5 для ввода исходного сырья. В верхней части корпуса 1 расположена аккумулирующая тарелка 6 для вывода очищенного газа, в нижней части каждой хроматографической секции расположены аккумулирующие тарелки 7 и 8 для вывода целевых фракций. Хроматографические секции включают змеевики 9 для подачи теплоносителя. Корпус адсорбера снабжен устройствами 10 и 11 для ввода свежего и вывода отработанного адсорбента и колосниковыми тарелками 12 для выравнивания потока.

Адсорбент через устройство 10 вводится в адсорбер и вступает в противоточный контакт с сырьем, содержащим три компонента, вводимым через распределительную тарелку 5. При этом в адсорбент из сырьевого потока преимуще-

ственно переходят наиболее адсорбируемые компоненты (второй и третий). В том месте адсорбционной секции 2, где концентрации извлекаемых компонентов в адсорбенте наиболее существенно различаются между собой, происходит разделение потока адсорбента на два потока при помощи вертикальной пластины 4. Часть потока адсорбента направляется в хроматографическую секцию 3, в которой происходит концентрирование второго компонента в потоке газа за счет подвода тепла в теплообменные устройства 9. Вторая часть потока адсорбента продолжает оставаться в адсорбционной секции и контактирует с исходным сырьем, обогащаясь преимущественно третьим компонентом, а затем переходит в другую хроматографическую секцию, в которой происходит концентрирование третьего компонента в потоке газа за счет подвода тепла в теплообменные устройства 9. Выделившиеся в хроматографических секциях фракции, содержащие преимущественно второй и третий компоненты, отводят соответственно через аккумулирующие тарелки 7 и 8. Наличие отдельной хроматографической секции позволяет регулировать качество промежуточного продукта (второго) по содержанию в нем первого компонента за счет ступенчатого подвода тепла в теплообменные устройства 9. Неадсорбированные компоненты выводят через аккумулирующую тарелку 6 и формируют фракцию, содержащую преимущественно первый компонент. Отработавший адсорбент выводят из адсорбера через устройство 11.

Такая конструкция адсорбера позволяет повысить качество продуктов разделения и снизить энергозатраты на стадии десорбции без изменения размеров адсорбера. Снижение энергозатрат на стадии десорбции объясняется тем, что в предлагаемой конструкции адсорбера в каждой хроматографической секции поддерживается индивидуальный оптимальный температурный режим. При этом лишь часть адсорбента, проходящая через хроматографическую секцию, в которой происходит выделение наиболее прочно удерживаемого компонента, нагревается до максимальной температуры стадии десорбции, а в остальных секциях поддерживается температура ниже максимальной.

Аналогичный адсорбер с отдельными хроматографическими секциями разработан также для разделения смеси на четыре фракции (рис. 2).

Принцип работы адсорбера аналогичен описанному выше адсорберу для разделения смеси на три фракции. Отличие лишь в том, что этот адсорбер имеет две вертикальные разделительные пластины, которые образуют в одном корпусе аппарата две отдельные хроматографические секции для выделения второй и третьей фракций из исходной смеси.

Регенерированный адсорбент, выводимый из хроматографической секции адсорбера, имеет высокую температуру и, полезно используя его тепло, можно уменьшить энергозатраты на процесс в целом. Однако на производстве в процессах адсорбции тепло регенерированного адсорбента практически не используется для самого процесса разделения.

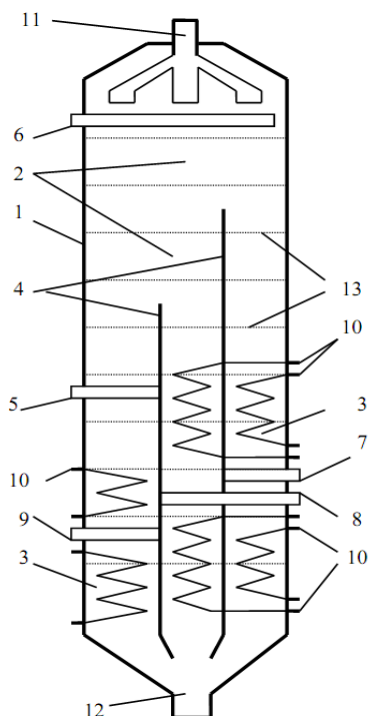


Рис. 2. Схема адсорбера для разделения смеси на четыре фракции с отдельными хроматографическими секциями:

- 1 – корпус адсорбера; 2 – адсорбционная секция;
- 3 – хроматографическая секция; 4 – вертикальная пластина-перегородка;
- 5 – распределительная тарелка; 6-9 – аккумулярующие тарелки для вывода фракций;
- 10 – змеевик для подачи теплоносителя;
- 11, 12 – устройства ввода свежего и вывода насыщенного адсорбента;
- 13 – колосниковая тарелка

На рис. 3 приведен вариант схемы адсорбера для разделения смеси на четыре фракции [7]. В этом адсорбере с комбинированными секциями тепло более горячего адсорбента из одной хроматографической секции используется для нагрева адсорбента другой хроматографической секции с более низкой температурой регенерации. Для этого нижняя часть корпуса с хроматографическими секциями выполнена ступенчатой, причем секция с более высокой температурой десорбции наиболее сильно удерживаемого компонента размещена выше секции с более низкой температурой десорбции менее удерживаемого компонента. Хроматографические секции с более высокой и более низкой температурой десорбции имеют узел смешения разнотемпературного адсорбента, который расположен над зоной подвода тепла нижележащей хроматографической секции. Для свободного перетока адсорбента днище каждой хроматографической секции выполнено с углом наклона, превышающим угол естественного откоса слоя гранулированного адсорбента.

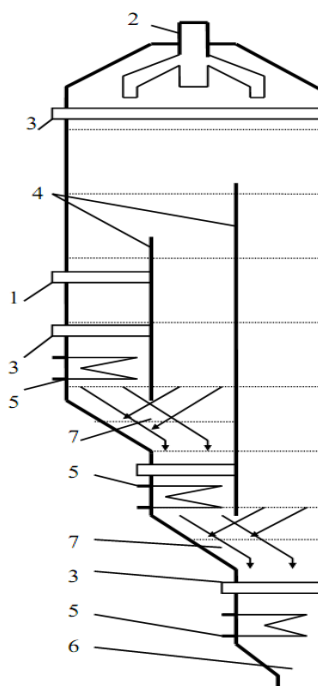


Рис. 3 Адсорбер для разделения смеси на четыре фракции с комбинированными хроматографическими секциями:

- 1 – распределительная тарелка; 2 – устройство ввода адсорбента;  
 3 – аккумулирующие тарелки для вывода продуктов разделения;  
 4 – разделительные пластины; 5 – змеевик для подачи теплоносителя;  
 6 – устройство вывода адсорбента; 7 – узел смешения

Подобное взаимное расположение хроматографических секций обеспечивает переток наиболее тщательно регенерированного горячего адсорбента в нижележащую хроматографическую секцию с более низкой температурой регенерации адсорбента, через узел смешения разно температурного адсорбента. При этом происходит рекуперативный теплообмен смешением горячего и холодного адсорбентов в нижележащей хроматографической секции. Это позволяет на величину рекуперативного теплового потока снизить теплоподвод в устройство подвода тепла соответствующей более низко расположенной хроматографической секции.

Эффективность подобной конструкции адсорбера подтверждается расчетными примерами по сопоставлению энергозатрат в различных конструкциях адсорберов с тремя хроматографическими секциями при расходе адсорбента по 10 т/ч в каждой зоне. Теплоемкость адсорбента в расчетах принята 1 кДж/(кг × °С), температура десорбции соответственно по зонам (по мере снижения температуры) 370, 320 и 270 °С, температура в адсорбционной зоне 20 °С.

Для адсорбера с комбинированными секциями (рис. 3) при наличии потока регенерированного адсорбента через перфорированную нижнюю часть вертикальных перегородок затраты тепла на нагрев адсорбента составляют:

- в первой хроматографической секции на нагрев 10 т/ч адсорбента с 20 до 370 °С:  $10\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (370 \text{ °С} - 20 \text{ °С}) = 3\,500\,000 \text{ кДж/ч}$ ;

- во второй хроматографической секции при смешении горячего (370 °С) и холодного (20 °С) потоков адсорбента по 10 т/ч каждого его начальная температура составит  $(370 + 20) / 2 = 195 \text{ °С}$  и на нагрев 20 т/ч адсорбента со 195 до 320 °С потребуется тепла:  $20\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (320 \text{ °С} - 195 \text{ °С}) = 2\,500\,000 \text{ кДж/ч}$ ;

- в третьей хроматографической секции при смешении 20 т/ч горячего (320 °С) и 10 т/ч холодного (20 °С) потоков адсорбента его начальная температура составит  $(320 \times 20 + 20 \times 10) / 30 = 220 \text{ °С}$  и на нагрев 30 т/ч адсорбента от 220 до 270 °С потребуется тепла:  $30\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (270 \text{ °С} - 220 \text{ °С}) = 1\,500\,000 \text{ кДж/ч}$ .

Итого в адсорбер необходимо подвести суммарно 7 500 000 кДж/ч тепла.

В адсорбере с отдельными хроматографическими секциями (рис. 2) необходимый теплоподвод составляет:

- в первой хроматографической секции на нагрев 10 т/ч адсорбента с 20 до 370 °С:  $10\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (370 \text{ °С} - 20 \text{ °С}) = 3\,500\,000 \text{ кДж/ч}$ ;

- во второй хроматографической секции на нагрев 10 т/ч адсорбента с 20 до 320 °С:  $10\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (320 \text{ °С} - 20 \text{ °С}) = 3\,000\,000 \text{ кДж/ч}$ ;

- в третьей хроматографической секции на нагрев 10 т/ч адсорбента с 20 до 270 °С:  $10\,000 \text{ (кг/ч)} \times 1 \text{ (кДж/кг} \times \text{°С)} \times (270 \text{ °С} - 20 \text{ °С}) = 2\,500\,000 \text{ кДж/ч}$ .

Суммарное количество теплоподвода составляет 9 000 000 кДж/ч.

Сравнение двух примеров показывает, что адсорбер с комбинированными секциями позволяет на 16,7 % уменьшить энергозатраты на процесс регенерации по сравнению с адсорбером с отдельными хроматографическими секциями.

Необходимо отметить, что в тех случаях, когда второй и третий слабо сорбируемые компоненты могут десорбироваться при более низких температурах (например, 195 и 150 °С), по сравнению с четвертым компонентом (температура десорбции 370 °С) экономия тепла еще больше, так как в этом случае теплоподвод во вторую хроматографическую секцию становится излишним, в третью секцию уменьшается до 400 000 кДж/ч и общий теплоподвод на десорбцию в аппарате составит 3 900 000 кДж/ч. Снижение энергозатрат по сравнению с адсорбером с отдельными хроматографическими секциями составляет 56,6 %.

Все описанные выше конструкции аппаратов представляют собой адсорбер с одной или двумя отдельными хроматографическими секциями. В этих адсорбе-

рах легко регулируется качество промежуточной фракции по содержанию легких компонентов регулированием подвода тепла в хроматографическую секцию.

Секционирование адсорбционной колонны можно выполнить не только по нижней части колонны (рис. 1 - 3), но и по верхней ее части, при этом промежуточную фракцию смеси можно выводить из отдельной адсорбционной секции, что позволяет гибко регулировать её качество по содержанию тяжелых компонентов подачей свежего адсорбента на верх этой секции.

На рис. 4 изображена схема адсорбера с отдельной адсорбционной секцией для разделения исходной смеси на три фракции. Конструкции основных узлов и принцип их работы практически не отличаются от описанных выше адсорберов.

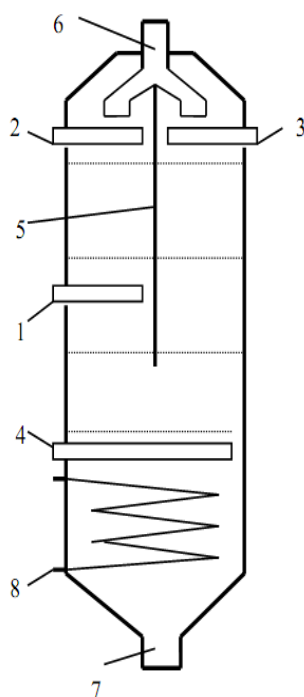


Рис. 4. Схема адсорбера с двумя адсорбционными секциями для разделения смеси на три фракции:

- 1 – распределительная тарелка для ввода сырья;
- 2, 3 и 4 – аккумулярующие тарелки для вывода фракций;
- 5 – разделительная пластина;
- 6 и 7 – устройство ввода свежего и вывода отработанного адсорбента;
- 8 – змеевик для подачи теплоносителя

Предлагаемые конструкции секционированных адсорберов позволяют: снизить энергозатраты на стадии десорбции за счет возможности поддержания в каждой хроматографической секции индивидуального оптимального температурного режима, использования тепла более горячего адсорбента из одной хроматографической секции для нагрева адсорбента другой хроматографической секции с более низкой температурой регенерации; гибко регулировать и повысить качество продуктов разделения.

### Литература

1. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и практика. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Самойлов Н.А., Ибулаев Р.Г. Моделирование секционированной адсорбционной колонны с неподвижным слоем адсорбента // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 9, С. 1500-1505.
3. Samoilov N.A. The new type of adsorbers – sectioning apparatuses // 13 International Zeolite Conference: Recent Research Reports: French Zeolite Group. Montpellier, 2001. 18-R-01
4. Кондратьев А.А., Сидоров Г.М., Самойлов Н.А. Новые схемы разделения смесей экстракцией и адсорбцией // Тез. докл. меж. науч.-техн. Конф. "Проблемы нефтегазового комплекса России", посвящ 50-летию УГНТУ. Секция "Переработка углеводородного сырья. Нефтехимия". Уфа, 1998. С. 99.
5. Патент № 2098168 РФ. Способ адсорбционного разделения жидкой или газовой смеси компонентов / Кондратьев А.А., Самойлов Н.А., Сидоров Г.М. // Бюл. 1997. №34. 5 с.
6. Патент № 2098169 РФ. Адсорбер непрерывного действия / Кондратьев А.А., Самойлов Н.А., Сидоров Г.М. // Бюл. 1997. № 34. 3 с.
7. Патент № 2144417 РФ. Адсорбер непрерывного действия / Сидоров Г.М., Самойлов Н.А., Кондратьев А.А. // Бюл. 2000. № 2. 7 с.

## COMPLEX ADSORPTION COLUMN FOR SEPARATION OF MIXTURES

A.A. Kondrat'ev, Yu.A. Kondrat'ev, N.A. Samoilov, G.M. Sidorov <sup>1</sup>

*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia*

<sup>1</sup>*e-mail: kaskad@ufanet.ru*

**Abstract.** *To reduce energy consumption in the separation of mixtures by adsorption we propose new structure of sectioned apparatuses which use the principle of columns with fully coupled flows.*

*The proposed constructions of apparatus are adsorbers with one, two or three separate chromatographic sections. In the absorber is easily adjustable quality of intermediate fraction for the content of light components by use heat addition to the chromatographic section.*

**Keywords:** *adsorption, columns with fully coupled flows, upward flow, chromatographic section, regenerated adsorbent, energy consumption*

### References

1. Petlyuk F.B., Serafimov L.A. *Mnogokomponentnaya rektifikatsiya. Teoriya i praktika (Multicomponent rectification. Theory and Practice)*. Moscow: Khimiya, 1983. 304 p.
2. Samoilov N.A., Ibulaev R.G. *Modelirovanie sektionirovannoi adsorbtsionnoi kolonny s nepodvizhnym sloem adsorbenta (Modeling of sectioned adsorption columns with fixed bed of adsorbent)*. *Zhurnal prikladnoi khimii - Russian Journal of Applied Chemistry*, 2000, Vol. 73, Issue 9, pp. 1500-1505.
3. Samoilov N.A. *The new type of adsorbers – sectioning apparatuses // 13 International Zeolite Conference: Recent Research Reports: French Zeolite Group. Montpellier, 2001. 18-R-01.*
4. Kondrat'ev A.A., Sidorov G.M., Samoilov N.A. *Novye skhemy razdeleniya smesei ekstraktsiei i adsorbtsiei (New schemes of separation of mixtures by extraction and adsorption) in Tez. dokl. mezhd. nauch.-tekhn. konf. "Problemy neftegazovogo kompleksa Rossii". Sektsiya "Pererabotka uglevodorodnogo syr'ya. Neftekhimiya" (Proc. of intern. sci-tech. conf "Problems of Oil and Gas Complex of Russia". Section "Hydro-carbon processing. Petrochemistry")*. Ufa, 1998. P. 99.
5. Patent of Russian Federation № 2098168. *Method of adsorption separation of liquid or gaseous mixtures of components / Kondrat'ev A.A., Samojlov N.A., Sidorov G.M. Date of publication: 10.12.1997.*
6. Patent of Russian Federation № 209819. *Continuous-action adsorber / Kondrat'ev A.A., Samojlov N.A., Sidorov G.M. Date of publication: 10.12.1997.*
7. Patent of Russian Federation № 2144417. *Continuous-action adsorber / Sidorov G.M., Samojlov N.A., Kondrat'ev A.A. Date of publication: 20.01.2000.*