

УДК 541.183

ТЕОРИЯ, ПРАКТИКА И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Н.А.Самойлов

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия*

Исследования по теоретическим и прикладным проблемам адсорбционных процессов проводились на кафедре процессов и аппаратов химической технологии, а затем на кафедре нефтехимии и химической технологии УГНТУ в следующих направлениях:

- кинетика и динамика жидкофазной адсорбции на цеолитах;
- совершенствование технологий адсорбционной очистки;
- разработка математических моделей дезактивации цеолитов в многоцикловых процессах адсорбции-десорбции;
- разработка методов расчета стадии адсорбции;
- разработка новых конструкций адсорбционных аппаратов.

В границах задачи получения глубокоочищенных жидких парафинов с содержанием примеси ароматических углеводородов не более 0.01 % масс. были детально изучены особенности кинетики жидкофазной адсорбции углеводородов *n*-гексана и *n*-гептана из растворов в бензоле цеолитами СаА, сорбция бензола, толуола, параксилола и изопропил-бензола цеолитами NaX и сорбция бензола из растворов в *n*-гептане, *n*-гептене, циклогексане, изооктане и тридекане цеолитами NaX в диапазоне концентраций адсорбируемого компонента в растворе 2-70 % об. при температурах 5-60 °С. Расчетный анализ кинетики сорбции свидетельствует, что для рассмотренных систем адсорбционный процесс характеризуется близкими значениями диффузионного сопротивления в кристаллах сорбента и транспортных порах. Зависимость эффективных коэффициентов диффузии адсорбируемых компонентов в цеолитах D_e от времени контакта раствора τ с сорбентом при сорбции из растворов носит специфический экстремальный характер (рис. 1) на начальной стадии процесса, несвойственный, например, сорбции из паров, и объясняемый фактической трехфазностью исследуемых систем. Выявлена аномальность сорбции из растворов при повышенных температурах: вместо падения активности цеолитов наблюдался ее рост с одновременным ростом общего объемного коэффициента массопередачи β_o , который может быть рассчитан как величина обратная первому статистическому моменту кинетической кривой $M^{(1)}$, интерпретируемой как функция отклика адсорбента на ввод в систему навески разделяемого сырья:

$$\beta_o = 1/M^{(1)} = 1/\left\{(\Delta\tau/2) \sum_{j=1}^N [(1-\gamma_{j-1}) + (1-\gamma_j)]\right\},$$

где τ - время сорбции, γ – величина относительной адсорбции.

Последующее исследование кинетики и динамики деароматизации жидких парафинов (фракции 250-310 °С и 210-370 °С показало, что оптимальная температура процесса близка к 100 °С (рис. 2). Величина коэффициента диффузии D_e ароматических примесей на цеолитах NaX при 106 °С достигала $140 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, тогда как для промышленного сорбента – крошки алюмосиликатного катализатора (АСК), что позволило в 50 раз увеличить коэффициент массопередачи.

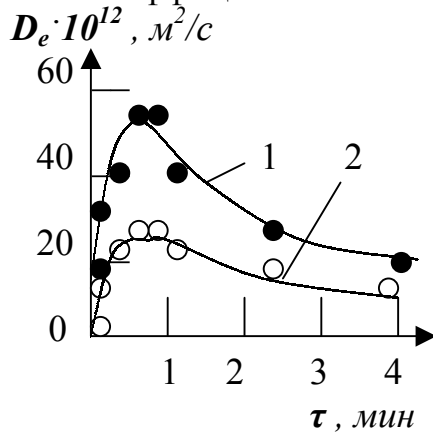


Рис. 1. Зависимость $D_e = f(\tau)$ для сорбции *n*-гептана из раствора цеолитами CaA при концентрации *n*-гептана (% об): 1 – 70, 2 – 20

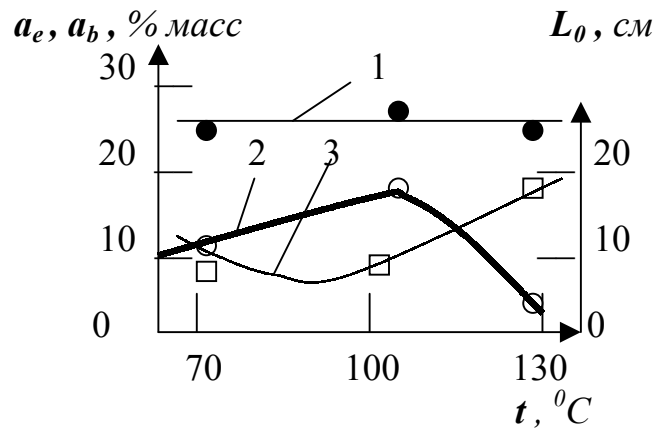


Рис. 2. Зависимость полной активности a_e (1), проскоковой активности a_b (2) и длины зоны массопередачи L_0 (3) цеолита NaX от температуры t деароматизации парафинов.

Основной недостаток цеолитов – низкая механическая прочность – может быть преодолен при пропитке гранул цеолита раствором полиметилфенилсилоксановой смолы в толуоле с последующей сушкой сорбента. Замена крошки АСК в процессе деароматизации жидких парафинов позволит в 50 раз увеличить глубину очистки (с 0.5 до 0.01 % масс), увеличить производительность установки по сырью или снизить кратность циркуляции адсорбента в 10-15 раз, снизить энергозатраты в 6-7 раз, полностью или частично исключить циркуляцию растворителя.

Для ПО «Химволокно» (г.Могилев) разработана энергосберегающая технология осушки воздуха силикагелем в процессе высушивания полиэтилентерефталата за счет исключения смешения в разной степени энергонасыщенных потоков и их отдельного перемещения в схеме процесса, при этом осушке подвергается только воздух подпитки системы.

Выполнен анализ нетривиальных ситуаций при реализации адсорбционных процессов вне границ их классической реализации. Сформулированы основные направления формирования нетривиальных решений: наличие суперпозиционных ситуаций, в которых улучшение экономики процесса по одной группе параметров влечет за собой некоторое ее ухудшение по другой группе параметров, однако в совокупности происходит улучшение экономических характеристик

производства. Анализ перспективных решений показал, что интенсификация адсорбционного процесса с позиций технических или экономических критериев может обеспечиваться увеличением температуры на стадии адсорбции, снижением температуры на стадии десорбции, оптимальной организацией рабочего пространства аппарата, совершенствованием его гидродинамики. В частности, к подобным решениям можно отнести секционирование рабочего пространства адсорбера.

Установка в традиционных вертикальных аппаратах с неподвижным и движущимся слоями адсорбента продольных перегородок, разделяющих аппарат на две и более секций (рис. 3) позволяет в ряде случаев существенно интенсифицировать адсорбционный процесс.

В аппаратах с неподвижным слоем адсорбента секционирование адсорбера при помощи N перегородок на $N+1$ секцию приводит к росту в $N+1$ раз высоты слоя адсорбента и скорости очищаемого потока и в значительно меньшей степени – в $(N+1)^{0.5}$ – к увеличению длины зоны массопередачи, что формирует дополнительный резерв емкостных свойств адсорбента и динамическая активность адсорбента как интегральная характеристика процесса возрастает.

В аппаратах с движущимся слоем адсорбента при разделении сырья на несколько фракций число перегородок на одну меньше числа фракций. Установка перегородок приводит к увеличению числа теоретических тарелок в зоне разделения фракционирующего адсорбера и к увеличению чистоты получаемых фракций. При этом позиция перегородки в адсорбере определяется с одной стороны распределением потоков адсорбента между секциями, а с другой – составом адсорбированной фазы в хроматографической зоне адсорбера.

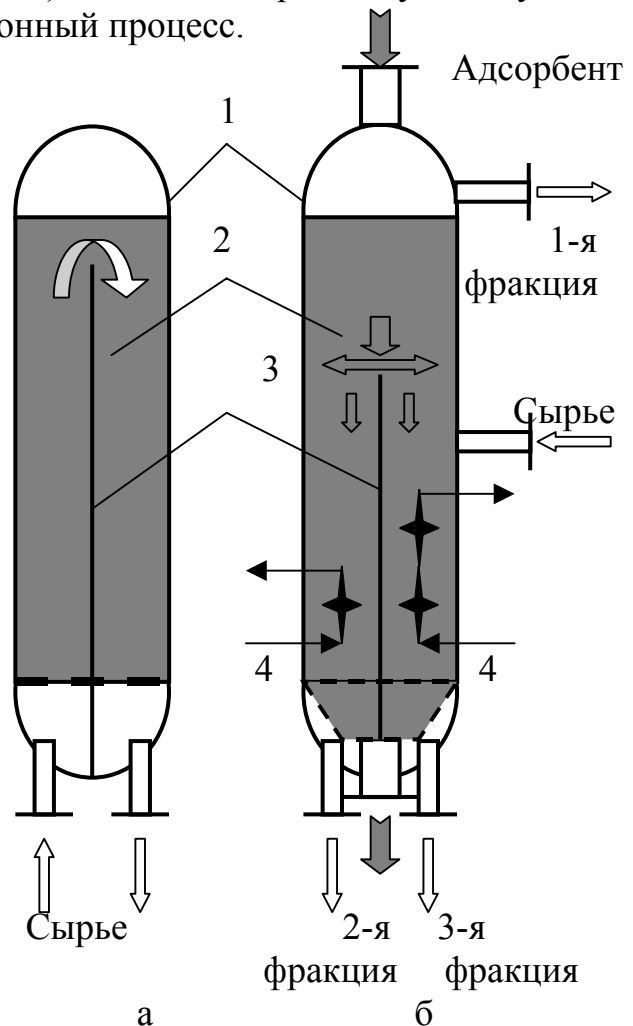


Рис. 3. Принципиальные схемы секционированных аппаратов с неподвижным (а) и движущимся (б) слоями адсорбента. 1 – корпус адсорбера; 2 – адсорбент; 3 – секционирующая перегородка адсорбера; 4 – зона теплоподвода для десорбции фракций.

Как следует из приведенных ниже расчетных и опытных данных (табл. 1,2), использование секционирования как в адсорберах с неподвижным, так и с движущимся слоем адсорбента, позволяет существенно интенсифицировать процесс.

Таблица 1

К анализу работы секционированного адсорбера с неподвижным слоем адсорбента

Число секций	Динамическая активность сорбента, % масс	
	расчетная	опытная
1	9.54	9.54
2	10.85	10.72
3	10.95	10.90

Таблица 2

К анализу работы секционированного адсорбера с движущимся слоем адсорбента

Состав отбираемых фракций, %	Гиперсорбер	Секциониров. аппарат
Фракция 1		
• компонент 1	99.84	99.98
• компонент 2	0.16	0.02
• компонент 3	0.00	0.00
Фракция 2		
• компонент 1	0.10	1.34
• компонент 2	90.81	98.37
• компонент 3	9.08	0.29
Фракция 3		
• компонент 1	0.00	0.00
• компонент 2	6.07	0.25
• компонент 3	93.93	99.75

В первой задаче при постоянном качестве продукта активность адсорбента возросла при переходе в конструкции аппарата с неподвижным слоем адсорбента от одной секции к трем на 14.3 % отн; расчетный анализ показал, что зависимость прироста активности адсорбента от числа секций носит экс-

тремальный характер и оптимальное число секций зависит от исходных размеров аппарата и ограничивается условиями псевдооживления адсорбента в секциях с восходящим потоком очищаемого сырья. Во второй задаче сопоставление процесса очистки практически несорбирующегося сырья от двух сорбируемых примесей с исходным их содержанием в сырье 2 и 3 % показало, что в адсорберах с движущимся слоем адсорбента при постоянном отборе фракций и расходе адсорбента качество фракций, отбираемых в секционированном адсорбере значительно выше, чем при работе гиперсорбера.

Разработаны методы расчета адсорбционной стадии стадии процесса, базирующиеся, в основном, на концепции длины зоны массопередачи. Анализ генезиса динамики адсорбции позволил выделить восемь характерных классов выходных кривых динамики, для которых был обоснован вид лимитирующего диффузионного сопротивления. Разработано уравнение для расчета длины зоны массопередачи L_0 ,

$$L_0 = L \frac{a_e - a_b}{a_e - a_b(1 - f)},$$

где L – длина слоя адсорбента, a_e и a_b – соответственно полная и

проскоковая динамическая активность адсорбента, f – фактор симметричности изопланы адсорбции, которое по сравнению с уравнениями, приведенными в научной литературе, дает расчетные значения L_0 более близкие к экспериментальным величинам L_0 . Получены уравнения, учитывающие влияние на длину зоны массопередачи скорости потока ν и концентрации в нем адсорбируемой примеси:

$$L_o = C^* + B^* \sqrt{\nu} ,$$

$$L_o = L \frac{\ln \left[\frac{C_0 \left(\frac{1 - qC_b}{1 - qC_0} \right)}{C_b \left(\frac{1 - qC_H}{1 - qC_0} \right)} \right]}{\ln \left[\frac{C_0^f (1 - qC_H) C_b^{(1-f)}}{C_H (1 - qC_0)^f (1 - qC_b)^{(1-f)}} \right]} ,$$

$$L_0 = e + gC_0 ,$$

где C^* , B^* , e , g , q – обобщенные константы, C_0 , C_b и C_H – соответственно концентрации адсорбируемой примеси в сырье, проскоковая и наименьшая в рафинате.

На основе этих уравнений разработаны модели, позволяющие выполнить расчет основных параметров адсорбера по результатам одного эксперимента (рис. 4).

На базе метода неопределенных множителей Лагранжа выполнен ряд вариантов оптимизации полученных моделей различного информационного объема.

Расчет габаритов слоя цеолита NaA для процесса осушки сырья ЦГФУ Нижнекамского НХК по приведенным в литературе данным по лабораторной осушке углеводов на колонке с высотой слоя цеолита 23 см при скорости потока 0.07 см/с и по разработанным моделям показал, что расчетные оптимальные высота и диаметр слоя цеолита для промышленного адсорбера с закрепленной продолжительностью стадии адсорбции и производительностью аппарата составляют 6.65 м и 2.76 м при оптимальной скорости потока 0.57 см/с (соответствующие параметры действующего адсорбера: 8 м, 2.6 м, 0.65 см/с).

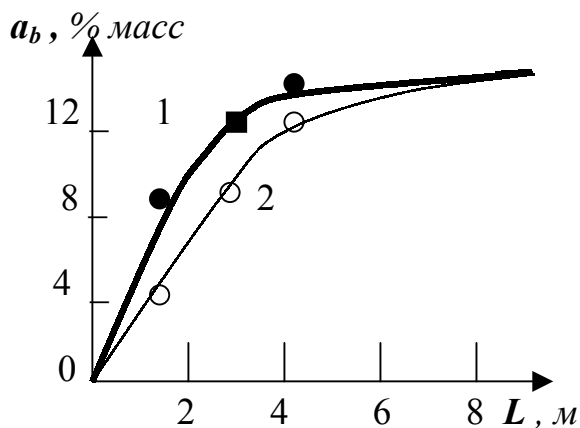


Рис. 4. Сопоставление расчетных кривых зависимости активности цеолитов по бензолу от длины слоя цеолита NaX с опытными данными (●, ○) при скорости подачи сырья 1.18 (1) и 2.36 (2) см/мин; ■ – базовый опыт, на основе которого выполнены расчеты.

По аналогии с реакционным рециркуляционным процессом последовательного химического превращения углеводородов развито феноменологическое представление о поцикловой дезактивации различных каталитически активных участков поверхности сорбента с одинаковыми для всех элементов этих участков условиями кинетики и диффузии, обеспечивающими идентичный характер протекания на них паразитарных каталитических реакций. В границах этой теории рассмотрены:

- метод расчета молекулярных площадок адсорбированных молекул ;
- механизмы каталитической дезактивации цеолитов и инвариант подобия дезактивации для идентификации механизма дезактивации в конкретных ситуациях;
- полная модель тривиальной дезактивации;
- ряд приближенных моделей тривиальной дезактивации, отличающихся видом функции распределения каталитически активных участков поверхности сорбента по суммарной дезактивируемой поверхности адсорбента при этом средняя доля дезактивации поверхности рассматривалась как константа и в виде гиперболической и логарифмической зависимости от числа циклов работы;
- модель пролонгированной дезактивации цеолитов;
- модель дезактивации цеолитов в псевдонепрерывном процессе.

Типичные уравнения, описывающие данные модели, имеют вид:

$$K = (M_A \omega_H) / (M_H \omega_A) ,$$

$$\omega = A_{CT} M / \rho ,$$

$$\alpha_{CP} = A + B / (n + C) ,$$

$$\alpha_{CP} = A - B \lg(\lg n) ,$$

где K – инвариант подобия дезактивируемых систем, M_A и M_H – молекулярные массы адсорбируемых и недесорбируемых веществ, ω_A и ω_H – их молекулярные площадки, M и ρ – молекулярная масса и плотность вещества в жидкой фазе, A_{CT} – константа стандартного компонента, A , B , C – константы, α_{CP} – средняя доля дезактивации сорбента за n циклов работы.

При допущении $\alpha_{CP} = const$ приближенные модели тривиальной дезактивации принимают наиболее простую форму, например

$$\beta_x = 1 - \frac{(1 - \beta_n) [1 - (1 - \alpha_{CP})^x]}{1 - (1 - \alpha_{CP})^n} ,$$

$$\alpha_{CP|t=2n} = 1 - \sqrt{\frac{\beta_n - \beta_l}{1 - \beta_n}} ,$$

где β_x , β_l , β_n – степень восстановления активности адсорбента соответственно на циклах работы x , l , n .

Расчет 14 процессов осушки, очистки и разделения углеводов в паровой и жидкой фазах на лабораторных и промышленных установках по оригинальным и литературным исходным данным показал, что во всех случаях наблюдалось хорошее соответствие поведения модели и контрольного объекта (рис. 5), погрешность расчета активности сорбентов не превышала 1.4 % масс при объеме прогнозирования 60-97 % от полной продолжительности многоциклового процесса, оставаясь, в основном, на уровне 0.2-0.4 % масс.

Основные результаты исследований опубликованы в журналах [1-13] и нескольких десятках сборников научных трудов и защищены авторскими свидетельствами СССР [14] и патентами РФ [15]. Некоторые материалы опубликованы в Венгрии [5] и Франции [16].

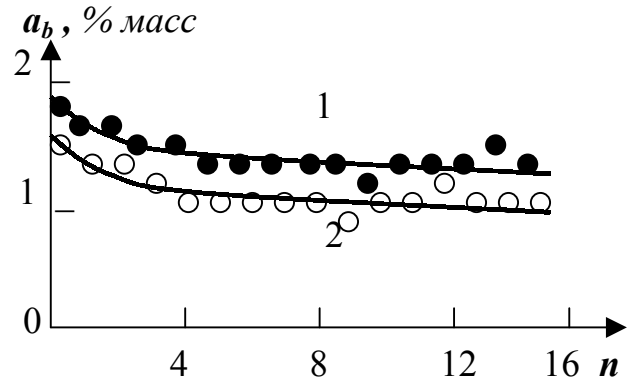


Рис. 5. Зависимость активности a_b цеолитов СаА при осушке ксилольной фракции от числа циклов работы n при термовакuumной (1) и термогазо-вой (2) регенерации цеолитов; точки — экспериментальные, кривые — расчет.

Основные публикации

1. Химия и технология топлив и масел: № 2, 1965 г.; № 6, 1966 г.; № 4, 1967 г.; № 5, 1974 г.; № 8, 1974 г.; № 1, 1985 г.
2. Нефтепереработка и нефтехимия: № 7, 1972 г.; № 11, 1986 г.
3. Журнал физической химии: т.50, № 10, 1976 г.; т. 55, № 11, 1981 г.; т. 56, № 11, 1982 г;
4. Известия ВУЗов “Нефть и газ”: № 12, 1980 г.; № 7, 1983 г.
5. Reaction Kinetic and Catalysis Letters: V. 19, № 1, 1982 у; V. 23, № 1-2, 1983 у.; V. 26, № 3-4, 1984 у; V. 30, № 2, 1986 у.; V. 32, № 2, 1986 у.
6. Химическая промышленность: № 6, 1982 г.; № 2, 1988 г.
7. Промышленная и санитарная очистка газов: № 5, 1982 г.
8. Химические волокна: № 5, 1985 г.; № 3, 1987 г.
9. Журнал прикладной химии: т. 59, № 10, 1986 г.; т. 66, №5, 1993 г.; т.66, № 10, 1993 г.; т. 71, №1, 1998 г.; т.71, №7, 1998 г.; т. 73, № 9, 2000г.
10. Известия ВУЗов “Химия и химическая технология”: № 7, 1990 г.
11. Химическое и нефтяное машиностроение: №2, 1997.
12. Башкирский химический журнал: т.5, №3, 1998 г.; т.5, №3, 1998г.
13. Экотехнологии и ресурсосбережение: №5, 1998 г.
14. А.с. СССР: № 874136, Бюлл. изобр., № 39, 1981 г.; № 1223975, Бюлл. изобр., № 14, 1986 г.; № 1223976, Бюлл. изобр., № 14, 1986 г.; №

- 1225605, Бюлл. изобр., № 15, 1986 г.; № 1271536, Бюлл. изобр., № 43, 1986 г.; № 1274748, Бюлл. изобр., № 45, 1986 г.
15. Патент РФ: №2098168, Бюлл. изобр., №34, 1997 г.; №2098169, Бюлл. изобр., №34, 1997 г.; № 2144417, Бюлл. изобр. № 2, 2000 г.; №2144418, Бюлл. изобр. № 2, 2000 г.
16. Recent Research Report for the 13 International Zeolites Conference: posters 16R01 and 18R01, Montpellier, France, 2001 y.