

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

Юсубов Ф.В.¹, Ибрагимов Ч.Ш.² Email: Yusubov629@scientifictext.ru

¹Юсубов Фахраддин Вали оглы - доктор технических наук, профессор;
²Ибрагимов Чингиз Ширин оглы - доктор технических наук, профессор,
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: изучены адсорбционные равновесия на синтетических цеолитах NaA и CaA из растворов изооктан – бензол и изооктан – толуол, при 20⁰C, 30⁰C и 40⁰C. Установлено, что для выделения бензола и толуола из раствора изооктана наиболее выгодно использование цеолита NaA.

Разработана математическая модель процесса адсорбции в неподвижном слое адсорбента в условиях нестационарности их протекания.

При проведении практических расчетов, оптимизации и проектировании адсорбционных процессов важную роль играет интенсификация массообмена (расчет значения коэффициентов массопередачи и отношения диаметра адсорбера к размеру гранул). Установлено, что при адсорбции

многокомпонентной смеси массообмен улучшается в условиях $(\frac{D}{dzp}) \geq 28$.

Ключевые слова: изооктан – бензол, изооктан – толуол, адсорбционная равновесия, модель.

ECOLOGICAL ASPECTS OF ADSORPTION PROCESSES IN A FIXED LAYER

Yusubov F.V.¹, Ibrahimov Ch.Sh.²

¹Yusubov Fakhraddin Vali oglu - Doctor of technical sciences, professor;
²Ibrahimov Chingiz Shirin oglu - Doctor of technical sciences, professor,
DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY, FACULTY OF CHEMICAL
TECHNOLOGY,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND TECHNOLOGY,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: adsorption equilibrium on synthetic NaA and CaA zeolites from isooctane-benzene and isooctane-toluene solutions at 20⁰C, 30⁰C, and 40⁰C has been studied. It was found that for the isolation of benzene and toluene from the iso-octane solution, the use of NaA zeolite is most advantageous.

A mathematical model of the adsorption process in a fixed layer of an adsorbent under nonstationary flow conditions has been developed.

In carrying out practical calculations, optimization and design of adsorption processes, mass exchange intensification plays an important role (calculation of the mass transfer coefficients and the ratio of the adsorber diameter to the size of the granules). It was found that mass adsorption of a multicomponent mixture improves

mass transfer under conditions $(\frac{D}{dzp}) \geq 28$.

Keywords: isooctane-benzene, isooctane-toluene, adsorption equilibrium, model.

УДК 66.011.001

Защита окружающей среды от загрязнений вредными выбросами нефтегазовой промышленности является глобальной проблемой, решение которой связано с созданием экологически чистых производств. Перед учеными и инженерами стоит важнейшая задача создания экологически чистых производств. Создание экологически чистых производств обеспечивается не только коренным изменением технологии, но и созданием новых, а также реконструкцией существующих установок [1].

В этой связи современные требования к экологически чистым производствам, повышение экологической эффективности и интенсификация адсорбционных процессов определяют важность их изучения.

Надо отметить, что адсорбционным методом вредные вещества практически полностью могут быть удалены, если оптимально выбраны как схема и аппаратура процесса, так и его технологический регламент [2].

При этом оптимизация процесса дает также возможность не только обеспечить защиту, но и рационально использовать сырьевые и энергетические ресурсы. С этой точки зрения особую

актуальность приобретают процессы жидкофазной адсорбции в неподвижном слое [3]. Однако, адсорбционное равновесие на цеолитах из жидких растворов изучено сравнительно мало.

Цель данной работы – изучение адсорбционного равновесия на синтетических цеолитах NaA и CaA из растворов изооктан – бензол и изооктан – толуол, при 20°C, 30°C и 40°C. Стремление к интенсификации промышленных адсорбционных процессов приводит к повышению скорости движения фаз и увеличению локальных и средних градиентов температур и концентраций в неподвижном слое адсорбента аппаратов. Процессы с существенно неоднородными гидродинамическими и концентрационными полями характеризуются различными локальными флуктуациями, что приводит к необходимости применять новые подходы при математическом описании таких процессов

Известно, что цеолиты NaA хорошо адсорбируют ароматические углеводороды в силу своей полярной природы и размеров пор, достаточных для проникновения этих молекул во внутреннюю полость кристаллов. На данном цеолите нами были сняты изотермы адсорбции бензола и толуола в изооктане при температуре 20°, 30° и 40°C.

Ароматические углеводороды с разным числом ароматических колец в молекуле по-разному адсорбируются на цеолитах CaA и NaA.

Экспериментальные изотермы адсорбции получены нами в статических условиях. Перед опытом прокаливали при 600°C в муфельной печи в присутствии воздуха в течение 4 ч, а затем охлаждали в эксикаторе.

В стеклянные ампулы объемом 25 мл помещались навески исследуемого цеолита в количестве 1,0 г. и заливались соответствующими растворами различной концентрации в интервале 1 - 100% вес.%. Объем раствора составлял 5 мл. Ампулы запаивались и помещались в специально сконструированной термостат, установленный на качалке, и интенсивно встряхивались. Постоянство температуры поддерживалось с точностью до $\pm 0,3^{\circ}C$ для измеряемой области.

Равновесную концентрацию изооктан – бензол и изооктан толуол определяли рефрактометром «Аббе». Постоянную температуру держали с помощью термостата М 12 «Лауда». На основе полученных равновесных концентраций вычисляли избыточную адсорбцию Γ_2^e компонента 2 (бензола и толуола). Изотермы избыточной адсорбции определяли по формуле (1,2)

$$\Gamma_2^e = \frac{n_2^e}{m_{ads}} = \frac{n^0(X_2^V - X_2^n)}{m_{ads}} \quad (1),$$

где

$$n^0 = \frac{m_G}{X_1^V \cdot M_1 + X_2^V \cdot M_2} \quad (2)$$

X_1^V и X_2^V - молярная доля компонентов 1 и 2 перед адсорбцией соответственно; M_1 и M_2 - молярная масса компонентов 1 и 2; X_2^n - молярная доля компонента 2 (бензола и толуола) после адсорбции; M_G - масса смеси компонентов; n^0 - общее молярное число; m_{ads} - масса адсорбента.

Молярное число смеси определяли по формуле (3):

$$n_{los} = \frac{V}{V_1(T) + X_2[V_2(T) - V_1(T)]} \quad (3)$$

где V - объем раствора (мл); X_2 - молярная доля компонента 2; $V_1(T), V_2(T)$ - температурные зависимости молярного объема компонентов 1 и 2.

Общее количество вещества определяем по формуле (4)

$$n_0 = n_{01} - n_V \cdot n_{los} \quad (4)$$

где n_0 - общее молярное число; n_V - число корректировки; n_{01} - общее молярное число до проведения анализа.

$$V_i(T) = \frac{M_i}{\rho_i(T)}$$

где ρ_i - плотность адсорбтивов.

Таким образом, приведенный анализ адсорбции на цеолитах CaA и NaA показывает, что для выделения бензола и толуола из раствора в изооктане наиболее выгодно использование цеолита NaA.

Для количественного описания избыточной адсорбции (рис. 1–4) компонентов растворов использовано уравнение Т. Кинда [4]:

$$\Gamma_2^e = b_1(1 - X_2) \cdot (1 - e^{-a_1 \cdot X_2}) \cdot b_2 \cdot X_2(1 - e^{-a_2(1-X_2)}) \quad (5)$$

Γ_2^e - избыточная адсорбция второго компонента (бензол или толуол); x_2 - мольная доля 2-го компонента в равновесном растворе; a_1, a_2, b_1, b_2 - постоянные уравнения. Постоянные уравнения (4) для цеолита NaA получены на основании экспериментальных данных с использованием функции минимизации.

$$c_2 = \sum (\Gamma_2^e - \Gamma_2^R)^2 \rightarrow \min$$

Методом Ньютона (для цеолита NaX):

$$a_1 = 12,5672$$

$$b_1 = 1,1346$$

$$a_2 = -0,26593$$

$$b_2 = 1,53481$$

где Γ_2^e и Γ_2^R - соответственно экспериментальные и расчетные значения избыточной адсорбции. Адекватность уравнения (4) была доказана сопоставлением экспериментальных и расчетных кривых, так и по критерию Фишера [5]:

$$F = \frac{(N-l) \sum_{i=1}^N (y_{on.i} - \bar{y})^2}{(N-1) \sum_{i=1}^N (y_{on.i} - \hat{y})^2} \quad (6)$$

где $y_{on.i}$ - результат эксперимента; \bar{y} - среднее значение опытных данных; \hat{y} - среднее значение расчетных данных; $N-l$, $N-1$ - число степеней свободы для остаточной дисперсии и дисперсии воспроизводимости. Результаты расчетов показали, что $F_{расч.} > F_{табл.}$ [2].

Таким образом, одна из основных причин неудовлетворительной степени очистки на промышленной установке объясняется плохой селективностью стадии адсорбции.

Этот узел установки не работает и требует дополнительных исследований.

Адсорбционным установкам присущи следующие общие недостатки:

1. Большие энергетические затраты на преодоление гидравлического сопротивления адсорбента в аппарате. При продолжительном многоцикловом использовании цеолита происходит постепенное увеличение гидравлического сопротивления за счет уплотнения слоя;

2. Неполная степень обработки адсорбционной емкости адсорбента в слое и низкое использование полезного объема адсорбера.

Успешное использование адсорбционных процессов в промышленной практике во многом зависит от надежности инженерных методов расчета адсорбера.

Стремление к интенсификации промышленных адсорбционных процессов приводит к повышению скорости движения фаз и увеличению локальных и средних градиентов температур и концентраций в неподвижном слое адсорбента аппаратов. Процессы с существенно неоднородными гидродинамическими и концентрационными полями характеризуются различными локальными флуктуациями, что приводит к необходимости применять новые подходы при математическом описании таких процессов [3-7].

В частности, адсорбционные процессы, в условиях не стационарности как уже подчеркивалось, являются сложными, существенно - нелинейными системами. Для решения задач идентификации нелинейных объектов с использованием экспериментальных данных в процессах целесообразно использовать нелинейных дифференциальных уравнений.

При движении смеси веществ через адсорбер, заполненный пористым сорбентом (неподвижная фаза), образуются фронты концентраций каждого компонента смеси. Разделение веществ осуществляется за счет различия во времени удерживания молекул смеси в неподвижной фазе. Характер движения и размывания фронтов зависит от изотерм сорбции и от факторов неидеальности процесса, т.е.: от конечной скорости установления равновесия между веществом в подвижной фазе и неподвижной (кинетическое торможение); от продольной диффузии вещества в подвижной фазе, обусловленной различными нерегулярностями потока в пористой среде [8-11].

Дифференциальное уравнение баланса сорбирующего вещества можно составить в виде:

$$\frac{\partial(c+a)}{\partial t} + U \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

где, x – расстояние, измеряемое по высоте адсорбера; t – время; a – концентрация сорбирующего вещества в твердой фазе; c – концентрация компонента в подвижной фазе; D – эффективный коэффициент продольной диффузии, учитывающий продольную диффузию и конвективное перемешивание вдоль колонки; U – линейная скорость потока.

Граничные и начальные условия для уравнения (7):

$$x=0; \quad c=c_0; \quad a=a_0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

$$t=0; \quad c=0; \quad a=0; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

Уравнение, учитывающее кинетику процесса (предполагается наличие физической адсорбции):

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta [c - c(a)], \quad (10)$$

где, β – суммарная константа скорости внешней и внутренней диффузии сорбирующегося вещества; $c(a)$ – концентрация вещества у поверхности адсорбции, находящегося в равновесии с концентрацией адсорбирующегося вещества.

В результате решения системы уравнений (7-10) будет так:

$$\gamma = \left(1 - \frac{a}{a_0}\right)^{\frac{b}{b+c_0}} \cdot e^{-\frac{\beta}{4} \frac{c_0}{b+c_0} \xi} \quad (11)$$

При проведении практических расчетов, оптимизации и проектировании адсорбционных процессов важную роль играет интенсификация массообмена (расчет значения коэффициентов массопередачи и отношения диаметра адсорбера к размеру гранул).

На основе вышеприведенной модели для случая адсорбции многокомпонентной смеси (н-октан, тиофен и бензол) в неподвижном слое цеолита NaA.

Размер гранул цеолита NaA оказывает определяющее влияние на массообмен при адсорбции смеси. Уменьшение размеров гранул цеолита NaA приводит к возрастанию поверхности контакта фаз и к резкому сокращению времени отработки зерна. Уменьшение размера гранул приводит к повышению коэффициента массопередачи примерно в 4 раза.

Была экспериментально изучена корреляционные соотношения

$$Nu = a Re^b Eu^c$$

Корреляционные соотношения представляют в виде степенных функций, причем параметры уравнения a , b и c , определяются обработкой экспериментальных данных. Найдено, что $a=0,187$, $b=0,434$, $c=0,398$ (на примере адсорбции н-октана в подвижном слое цеолита NaX).

На рисунке 1 показана зависимость $Nu=f(Re)$. Как видно критерий Nu остается постоянным при значении $Re < 75$. С увеличением значения $Re > 75$ критерий Нуссельта увеличивается ($Re \div 1000$).

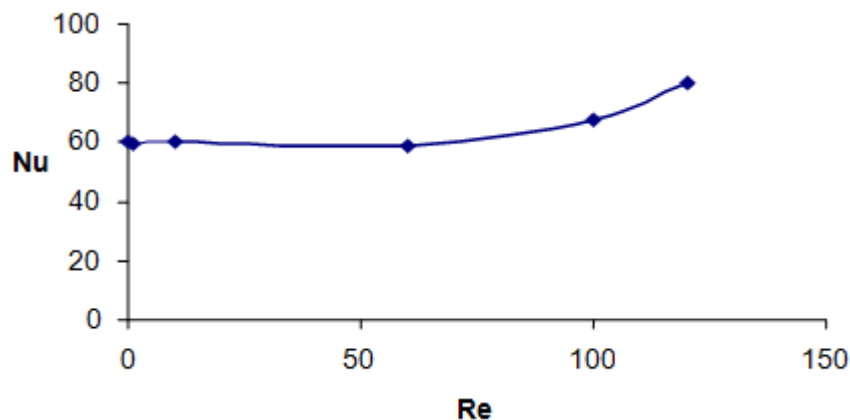


Рис. 1. Зависимость критерия Нуссельта Nu от Рейнольдса Re

На рисунке 2 показана зависимость соотношения потери давлений ΔP к потере давления соответствующей пористости слоя ΔP_c , к отношению диаметра адсорбера к диаметру гранул ($\frac{D}{d_{gp}}$).

Известно, что гидравлическое сопротивление, оказываемое слоем цеолита NaA при прохождении через него потока жидкости, выражаемое разностью давлений до и после слоя, приводит к неустойчивому гидравлическому режиму работы адсорбера. Если соотношение ($\frac{\Delta P}{\Delta P_c}$) остается постоянным внутри адсорбера в переходном режиме не возникнут застойные зоны между распределительными устройствами. Другими словами процесс массообмена улучшается.

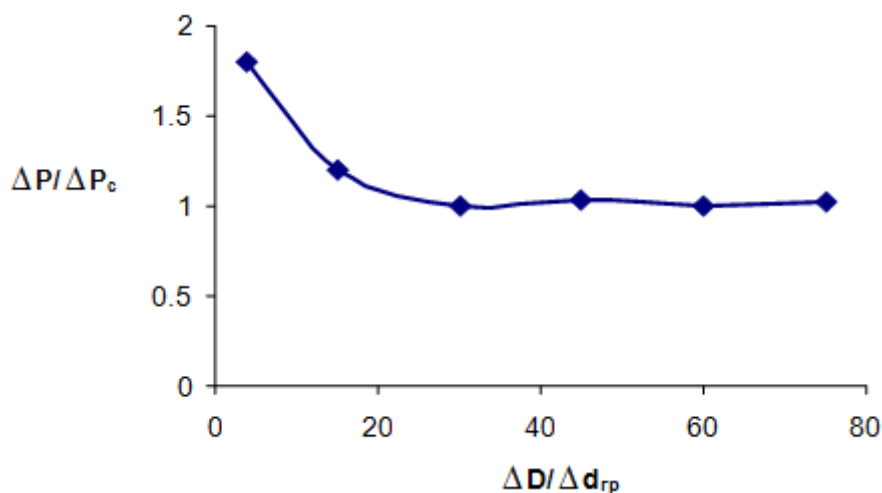


Рис. 2. Зависимость потерь давлений $\Delta P / \Delta P_c$ от $\Delta D / \Delta d_{gp}$

Изучена также зависимость $Pe=f(\frac{D}{d_{gp}})$ как видно из рисунка 3, значение критерия Пекле (Pe) с увеличением соотношения ($\frac{D}{d_{gp}}$), до значения 28 сначала уменьшается, а потом остается постоянным.

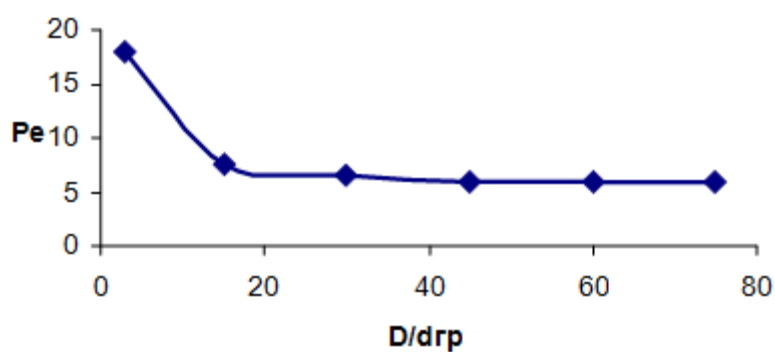


Рис. 3. Зависимость критерия Пекле Pe от D / d_{gp}

На рисунке 4 показана зависимость ($\frac{D}{d_{gp}} = f(\gamma)$) где γ - безразмерная ($\frac{D}{d_{gp}} = f(\gamma)$) где γ - безразмерная выходная концентрация. Как видно, с уменьшением соотношения $\frac{D}{d_{gp}}$, безразмерная величина γ увеличивается. Это явление свидетельствует об улучшении массообмена.

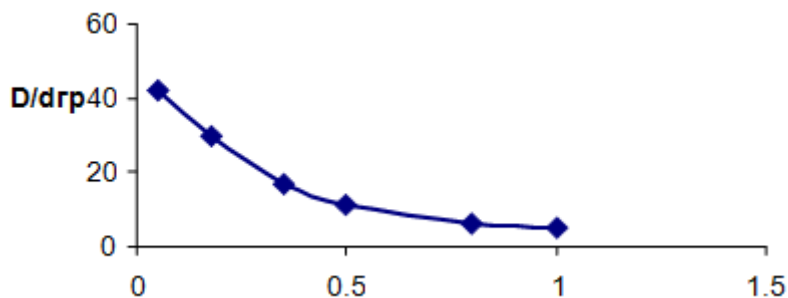


Рис. 4. Зависимость D/drp от выходной концентрации γ

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что для выделения бензола и толуола из раствора изо-октана, наиболее выгодно использование цеолита NaA.
2. Количественно описана изотерма избыточной адсорбции цеолита NaA.
3. Разработана математическая модель процесса адсорбции в неподвижном слое адсорбента в условиях нестационарности их протекания.
4. Экспериментально изучены корреляционные соотношения

$$Nu=0,187 Re \cdot Eu^{0,434} \cdot Pr^{0,398} \text{ и функций: } \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_c}\right)=f\left(\frac{D}{d_{zp}}\right), Re=f\left(\frac{D}{d_{zp}}\right) \text{ и } \frac{D}{d_{zp}}=f(\gamma).$$

5. Установлено, что при адсорбции многокомпонентной смеси массообмен улучшается в условиях $\left(\frac{D}{d_{zp}}\right) \geq 28$.

Список литературы

1. Кельцев В.В. Основы адсорбционной техники. М. Химия, 1984. 598 с.
2. Таганов И.Н. Моделирование процессов масс – и энергопереноса. Л. Химия, 1979. 208 с.
3. Ибрагимов Ч.Ш. К методам проектирования и управления адсорбционными процессами. Б. Элм, 1989. 236 с.
4. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Л. Химия, 1990. 384 с.
5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М. Химия, 1976. 584 с.
6. Батунер Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л. Химия, 1980. 804 с.
7. Renato R., Phillip W. Intensification of pressure swing adsorption processes. // Aiche Journal, 1990. 36. № 9, P. 1299-1312.
8. Самойлов Н.А. Некоторые направления интенсификации адсорбционных процессов // Журнал прикладной химии, 1998. №71. С. 99-103.
9. Плановский А.Н., Николаев П.А. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. М. Химия, 1987. 496 с.
10. Венецианов Е.В., Рубенштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
11. Гельперин Н.И., Фролов В.Ф. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981. 812 с.