

АДОРБЦИЯ VIII АНАЛИЗ ДАННЫХ

НОУТИ И НОУТИ ДИ ОАНА АНАЛИЗ ДАННЫХ

Адсорбцией называется процесс поглощения газов (паров) или жидкостей поверхностью твердых тел (адсорбентов). В случае избирательного поглощения компонентов смеси появляется возможность ее разделения на составляющие компоненты. Явление адсорбции связано с наличием сил притяжения между молекулами адсорбента и поглощаемого вещества.

Адсорбция является одним из эффективных методов разделения газообразных и жидких смесей компонентов, различающихся структурой молекул. По сравнению с другими массообменными процессами наиболее эффективно её использование в случае малого содержания извлекаемых компонентов в исходной смеси.

Большую роль в развитии учения об адсорбционных процессах сыграли работы М.С. Цвета в области хроматографии, Н.Д. Зелинского в области угольной адсорбции, М. М. Дубинина и его школы в области теории адсорбции и практического ее применения.

В нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности адсорбция применяется для отбензинивания природных и попутных углеводородных газов, при разделении газов нефтепереработки с целью получения водорода и этилена, для осушки газов и жидкостей, выделения низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из бензиновых фракций, для очистки масел, при очистке сточных вод с применением пылевидного активированного угля и т.п.

Твердое вещество, на поверхности или в порах которого происходит концентрирование поглощаемого вещества, называется *адсорбентом*. Поглощаемое вещество, находящееся вне пор адсорбента, называется *адсорбтивом*, а после его перехода в адсорбированное состояние — *адсорбатом*.

Различают два вида адсорбции — физическую и химическую. При *физической адсорбции* молекулы поглощенного вещества, находящиеся на поверхности адсорбента, не вступают с ним в химическое взаимодействие. При химической адсорбции (*хемосорбции*) молекулы поглощаемого вещества химически взаимодействуют с адсорбентом. Связь молекул поглощенного вещества (адсорбата) с адсорбентом при физической адсорбции менее прочна, чем при хемосорбции.

Физическая адсорбция является экзотермическим процессом. Теплота адсорбции из газов и паров примерно равна теплоте их конденсации, теплота адсорбции из растворов несколько меньше.

Процесс адсорбционного разделения прекращается, когда активная поверхность (или объем пор) адсорбента оказывается заполненной молекулами адсорбата. Выделение из адсорбента поглощенных компонентов называют *десорбцией*.

Если в слой адсорбента ввести сравнительно небольшое количество разделяемой смеси, то адсорбироваться будут все ее компоненты. Это происходит до тех пор, пока вся активная поверхность адсорбента не бу-

дет заполнена. Дальнейшее поступление исходной смеси в слой адсорбента приведет к тому, что молекулы, отличающиеся более высокой адсорбируемостью, будут частично вытеснять с поверхности адсорбента молекулы вещества с меньшей адсорбируемостью и установится равновесие между адсорбированной и неадсорбированной средами.

При продвижении исходной смеси через определенный слой адсорбента рассмотренный выше процесс протекает послойно в направлении движения исходной разделяемой смеси. Адсорбционное разделение в данном слое адсорбента будет завершено, когда в потоке, выходящем из слоя адсорбента, появится компонент, подлежащий извлечению из исходной смеси, т.е. когда в соответствии с состоянием равновесия активная поверхность адсорбента заполнится извлекаемым компонентом и произойдет «проскок» этого компонента с уходящим потоком.

Исчерпание адсорбционной способности — *проскок*, определяет *время защитного действия* адсорбента по отношению к данному компоненту. Количество вещества, адсорбируемого поверхностью, определяется состоянием равновесия и зависит от природы адсорбента и адсорбируемого вещества, концентрации последнего в исходной смеси, температуры процесса, а при адсорбции газовой фазы и от давления.

В результате адсорбции концентрация поглощаемого вещества в потоке уменьшается по мере перемещения его через слой адсорбента. Поэтому и количество (концентрация) адсорбируемого вещества по высоте слоя адсорбента также изменяется в пределах от максимального до минимального, соответствующего состоянию равновесия с потоком, покидающим слой адсорбента.

Возможность разделения той или иной смеси методом адсорбции зависит от величины адсорбируемости компонентов, входящих в ее состав. Адсорбируемость веществ зависит от их природы, строения молекул, а также от природы и структуры адсорбента (величины удельной поверхности, размеров пор и т.п.).

Адсорбируемость углеводородов обычно возрастает с увеличением их молекулярной массы, однако более значительное влияние оказывают структура и размеры их молекул.

Так, парафиновые и нафтеновые углеводороды поглощаются в меньшей степени, чем ароматические. Для ароматических углеводородов адсорбируемость возрастает с увеличением числа циклов в молекуле.

Сернистые соединения лучше сорбируются, чем содержащие их парафиновые и нафтеновые углеводороды, и имеют близкую адсорбируемость к ароматическим углеводородам. Это затрудняет отделение сернистых соединений от ароматических путем адсорбции.

Кислородные, смолистые и особенно азотистые органические соединения, содержащиеся в нефтях и нефтепродуктах, отличаются значительно более высокой адсорбируемостью, чем углеводороды, и отделение этих веществ от углеводородной смеси происходит сравнительно легко.

Непредельные низкомолекулярные углеводороды (этилен, пропилен) адсорбируются лучше, чем соответствующие предельные их аналоги (этан, пропан).

Адсорбируемость более высокомолекулярных непредельных углеводородов изучена недостаточно.

Использование адсорбции для разделения смесей, содержащих непредельные углеводороды, в ряде случаев осложняется тем, что в процессе разделения эти углеводороды подвергаются каталитическому воздействию адсорбента, в связи с чем могут происходить их химические превращения, например полимеризация.

Некоторые адсорбенты, например активированный уголь, преимущественно адсорбируют углеводороды, имеющие более высокую температуру кристаллизации, вследствие чего используются для депарафинизации жидких нефтепродуктов.

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ЦЕОЛИТОВ

Для процесса адсорбционного разделения применяются преимущественно твердые пористые материалы с сильно развитой поверхностью пор. Удельная поверхность пор может составлять от 200 до 1700 м²/г, а средний радиус пор от 2 до 100 Å. Адсорбенты изготавливаются в виде таблеток или шариков диаметром от 2 до 6 мм, а также порошков с размером частиц от 20 до 500 мкм.

В качестве адсорбентов используются активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты, цеолиты и др.

Цеолиты или молекулярные сита — синтетические или природные адсорбенты с регулярной структурой пор, представляющие собой алюмосиликаты натрия, калия или других элементов. Название произошло от сочетания двух греческих слов «цео» и «лит», т.е. «кипящие камни». Это объясняется тем, что заполняющая поры цеолитов вода при нагревании выделяется, т.е. цеолиты как бы «кипят».

Общая химическая формула $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me — катион щелочного металла; n — его валентность. В качестве катионов в состав природных цеолитов обычно входят натрий, калий, кальций, реже магний, барий, стронций. Кристаллическая структура цеолитов образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 . В качестве природных цеолитов используют различные минералы: содалит, шабазит, морденит, фожазит и др.

Синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные природным цеолитам. Аналогами фожазита являются синтетические цеолиты типа X и Y.

Различают синтетические цеолиты типов A, X и Y.

Цеолиты типа A относятся к низкокремнистым формам: в них отношение $SiO_2:Al_2O_3$ не превышает 2.

Цеолиты типа X имеют молярное отношение $SiO_2:Al_2O_3$, которое может изменяться от 2,2 до 3,3.

Цеолиты типа Y характеризуются вышеупомянутым соотношением в пределах от 3,1 до 6. При увеличении этого показателя повышается кислотостойкость цеолитов. Размеры входных окон, определяющих избирательность цеолитов, изменяются от 3 до 9 Å.

В табл. VIII.1 приведены характеристики некоторых промышленных адсорбентов.

Важной характеристикой адсорбентов является их *активность*, или емкость a , под которой понимают массу адсорбированного вещества, приходящуюся на единицу массы адсорбента в условиях равновесия:

$$a = \frac{G_A}{g_A},$$

где G_A — масса поглощенных компонентов; g_A — масса адсорбента. Активность адсорбента различна по отношению к разным компонентам смеси. При выборе типа адсорбента большое значение имеет также сохранение активности при многоцикловой работе. Особенно существенен этот вопрос при проведении процесса адсорбции на установках непрерывного действия с движущимся или псевдоожиженным слоем адсорбента, для ко-

Характеристики промышленных адсорбентов

Адсорбенты	Плотность, г/см ³			Объем пор, см ³ /г	Радиус пор (размер входного окна), Å	Удельная поверхность, м ² /г
	истинная	кажущаяся	насыпная			
Силикагель:						
мелкопористый	2,1–2,3	1,3–1,4	0,8	0,28	5–30	450–500
крупнопористый	2,1–2,3	0,75–0,85	0,5	0,90	70–100	270–350
Алюмосиликатный катализатор	2,3	1,06–1,09	0,7	0,57	20–25	300–350
Активированные угли	1,75–2,1	0,5–1,0	0,2–0,6	—	Менее 70	600–1700
Активная окись алюминия	—	—	0,4–0,6	0,8–1,0	60–100	180–220
Цеолиты ¹	—	1,08–1,16	0,62–0,78	0,20–0,24	3–9	—

¹Цеолиты характеризуются не сорбцией на поверхности, а объемным заполнением пор адсорбатом.

торых циклы *адсорбция – десорбция* чередуются со значительно большей частотой, чем на установках периодического действия.

В процессах непрерывной адсорбции необходимо учитывать также механическую прочность адсорбентов. Основной причиной разрушения гранул адсорбента является истирание, хотя необходимо учитывать возможность раздавливания и влияние условий десорбции на растрескивание гранул. На истираемость, помимо природы адсорбента, влияют форма гранул, условия их транспорта внутри аппаратов установки и между ними, а также конструкция элементов установки, контактирующих с адсорбентом.

В адсорберах периодического действия также имеет место износ адсорбента в результате давления вышележащего слоя адсорбента и условий десорбции. Из этих соображений высоту насыпного слоя в периодических адсорберах принимают обычно не более 3 м.

ЕЩЕ ОДНІ А ЛАЇНІ ДАЇІ ОЇ А

Равновесное состояние при адсорбции характеризуется *изотермой адсорбции*, она связывает количество адсорбированного единицей массы адсорбента вещества, т. е. активность (в массовых, мольных или объемных единицах) с концентрацией или парциальным давлением (в случае газовой фазы) компонента разделяемой смеси при данной температуре. Обычно изотермы адсорбции строят на основании экспериментальных данных.

На рис. VIII-1 приведены типичные изотермы адсорбции для двух температур. Из анализа этих кривых следует, что активность адсорбента возрастает с увеличением концентрации (или парциального давления) адсорбируемого компонента и с понижением температуры процесса.

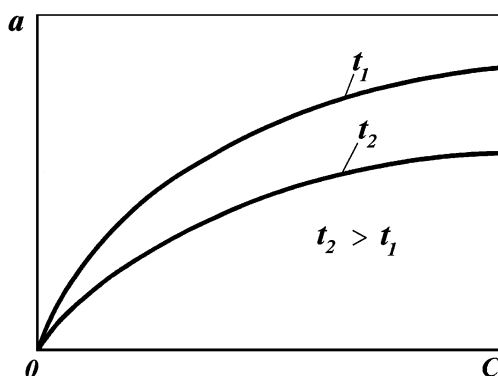


Рис. VIII-1. Общий вид изотермы адсорбции при разных температурах

Для описания изотермы адсорбции наибольшее распространение получили уравнение Лэнгмюра

$$a = A_1 \frac{bc}{1 + bc}$$

и уравнение Фрейндлиха

$$a = A_2 c^d,$$

где a — активность (емкость) адсорбента; c — концентрация или парциальное давление адсорбируемого компонента; A_1 , A_2 , b , d — коэффициенты и показатель степени, зависящие от природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры.

Одним из важных показателей, характеризующих процесс адсорбции и определяющих размеры адсорбционной аппаратуры, является скорость адсорбции.

В общем случае скорость процесса адсорбции определяется скоростями следующих основных стадий: 1) подвода вещества к поверхности зерен адсорбента — *внешняя диффузия*; 2) перемещения вещества внутри зерен по порам адсорбента — *внутренняя диффузия*; 3) *собственно адсорбции*.

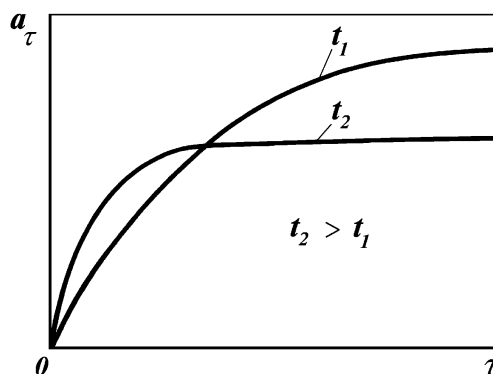
Скорость процесса адсорбции обычно лимитируется скоростями внешней и внутренней диффузии или одной из них, так как скорость собственно адсорбции обычно велика. В зависимости от лимитирующей стадии различают три вида сопротивления процессу адсорбции: *внешнедиффузионное*, *внутридиффузионное* и *смешанное*.

Скорость внешнедиффузионного процесса зависит от температуры процесса, размера зерен адсорбента, вязкости, плотности среды и гидродинамического режима (скорость потока, состояние слоя адсорбента — неподвижный, движущийся, псевдооживленный).

Скорость внутридиффузионного процесса определяется законами диффузии вещества в порах адсорбента. Перемещение молекул в поровых каналах зерен адсорбента зависит от диаметра пор, их структуры, размеров адсорбируемых молекул, температуры и других факторов.

В процессе адсорбции наряду с перемещением молекул в объеме пор

Рис. VIII-2. Кинетические кривые адсорбции при разных температурах



наблюдается также перемещение молекул на поверхности адсорбента от одного активного центра к другому, называемое *поверхностной диффузией*. Для протекания этого процесса требуется определенная энергия активации; его скорость возрастает с увеличением температуры процесса.

В общем случае твердые частицы адсорбента имеют поры различного размера и формы, поэтому перенос вещества внутри гранул адсорбента может осуществляться одновременно различными способами.

Во многих случаях изменение активности адсорбента во времени удовлетворительно описывается следующим уравнением:

$$a_\tau = a(1 - e^{-K_a/\tau}),$$

где a_τ , a — активность адсорбента в момент времени τ и при равновесии ($\tau \rightarrow \infty$); K_a — константа скорости адсорбции.

Константа скорости адсорбции K_a зависит от температуры и концентрации адсорбируемого компонента.

С увеличением температуры скорость достижения равновесного состояния возрастает, при этом величина активности в условиях равновесия будет меньше, чем при более низкой температуре. Типичные кинетические кривые адсорбции приведены на рис. VIII-2.

При адсорбции сначала поглощаются все компоненты смеси. Однако по достижении состояния насыщения будет происходить обратный процесс, т.е. вытеснение молекул с меньшей активностью. В результате компоненты будут располагаться в слое адсорбента послойно по мере уменьшения их активности. При выделении поглощенных компонентов из адсорбента (десорбция) они будут выходить в обратном порядке. Это явление используется в препаративной и аналитической хроматографии. Общие вопросы теории поглощения вещества твердым адсорбентом рассмотрены в гл. I.

АНАЛИЗ ДАТОВ

Для выделения поглощенных при адсорбции компонентов с целью направления их на дальнейшую переработку применяется процесс десорбции. В тех случаях, когда в газовом потоке или в растворе, проходящем через слой адсорбента, концентрации (парциальные давления) адсор-

бируемых компонентов ниже равновесных, данные компоненты будут покидать поверхность адсорбента и переходить в газовый (жидкостный) поток, т. е. десорбироваться. Это будет происходить до тех пор, пока не установится новое состояние равновесия.

На промышленных адсорбционных установках необходимо производить регенерацию адсорбента с целью восстановления его адсорбционной способности. Поэтому после окончания стадии адсорбции осуществляется стадия десорбции поглощенных компонентов из адсорбента.

Процесс регенерации адсорбента (десорбция) может быть осуществлен следующими основными способами.

1. Вытеснение поглощенных компонентов с поверхности адсорбента другим веществом, обладающим более высокой адсорбируемостью, с последующим его выделением из адсорбента, которое не вызывает затруднений. Так, например, при адсорбционном разделении смеси углеводородных газов в качестве десорбирующего агента можно использовать водяной пар. При поглощении адсорбентом водяного пара последний вытесняет углеводороды и занимает их место. При этом водяной пар конденсируется, происходит выделение теплоты конденсации, что способствует десорбции, так как повышается температура процесса.

Для полного восстановления активности адсорбента по окончании десорбции углеводородов его необходимо вначале освободить от поглощенной влаги, т.е. высушить, а затем охладить до температуры, при которой протекает процесс адсорбции.

При адсорбционном разделении жидких углеводородных смесей в качестве десорбирующего агента могут быть использованы различные органические жидкости, обладающие более высокой адсорбционной способностью, по сравнению с поглощаемыми компонентами, например, низкомолекулярные ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) или их смеси с полярными растворителями (спиртами, кетонами).

В зависимости от типа применяемого десорбирующего агента используются те или иные методы его удаления из адсорбента.

2. Вытеснение адсорбированных компонентов веществом, обладающим меньшей адсорбируемостью (неполярные растворители). В этом случае процесс десорбции осуществляется за счет нарушения состояния равновесия между адсорбатом и протекающим через слой адсорбента раствором и обуславливается меньшей концентрацией данных компонентов в растворе, чем соответствующая условию равновесия с адсорбатом. Например, при адсорбционном разделении различных нефтепродуктов десорбирующим агентом может быть бензиновая фракция, отличающаяся по температурным пределам кипения от исходной смеси, что позволяет в дальнейшем отделить эту бензиновую фракцию от десорбированных компонентов простой перегонкой или ректификацией.

3. Испарение адсорбированных компонентов при нагреве адсорбента или при понижении общего давления в системе либо парциального давления адсорбированных компонентов. Такой метод десорбции может быть использован при разделении смесей сравнительно летучих компонентов.

4. Окислительная регенерация, при которой адсорбированные компоненты удаляют из адсорбента путем их сжигания. Этот метод применяют в тех случаях, когда адсорбированные вещества отличаются весьма высокой адсорбционной способностью и удаление их изложенными выше способами практически невозможно. К этому способу регенерации адсорбента прибегают в тех случаях, когда адсорбированные компоненты не являются целевыми и их потеря в виде продуктов сгорания допустима по экономическим и экологическим соображениям. Примером может служить удаление асфальто-смолистых веществ с поверхности адсорбента.

Часто процесс регенерации адсорбента осуществляется комбинированием рассмотренных выше методов. Тот или иной метод регенерации адсорбента выбирают в зависимости от конкретных условий, свойств разделяемой смеси, масштаба производства, экономики процесса, выполнения условий охраны окружающей среды.

Десорбция облегчается с повышением температуры и увеличением расхода десорбирующего агента. Десорбция газообразных и легколетучих компонентов облегчается при понижении давления в системе. Экономичность промышленного адсорбционного разделения в значительной степени зависит от режима процесса регенерации адсорбента, так как существенная часть энергозатрат процесса в целом приходится на стадию десорбции (расход тепла на отгонку растворителя, нагрев адсорбента до температуры проведения процесса десорбции, расход водяного пара или газа для удале-

ния растворителя из слоя адсорбента после десорбции, расход энергии на подачу воздуха в случае окислительной регенерации, затраты тепла на сушку адсорбента и т.д.).

Расход десорбирующего агента — водяного пара, растворителя и т.п. зависит от адсорбционной способности десорбируемых компонентов и растворителей, используемых в процессе, температуры при десорбции и полноты извлечения десорбируемых компонентов.

Например, при разделении смесей газообразных углеводородов на активированном угле расход неконденсирующегося водяного пара составляет до 2,5 кг на 1 кг десорбируемого вещества. Конденсируемый водяной пар расходуется на нагрев адсорбента, изоляции адсорбера и его корпуса, а также других элементов системы. Этот пар конденсируется, и 80–90 % образующегося конденсата остается в угле.

При использовании неполярных растворителей температура десорбции равна 80–150 °С, а расход растворителя составляет 100÷400 % массы адсорбента.

При работе с полярными растворителями десорбция протекает при температурах 40–80 °С, а расход растворителя составляет 50÷200 % массы адсорбента.

Время, необходимое для осуществления стадии десорбции, значительно меньше, чем время, затрачиваемое на стадию адсорбции, вследствие того, что этот процесс протекает при более высокой температуре и меньшей вязкости среды.

В результате десорбции адсорбционная способность адсорбента может восстанавливаться полностью или частично в зависимости от адсорбционной способности десорбируемых компонентов, выбранного метода десорбции, рабочих параметров процесса. В ряде случаев оправдано неполное восстановление активности адсорбента, так как при этом сокращаются эксплуатационные затраты.

Зависимость активности адсорбента a (по отношению к первоначальной его активности a_0) от числа регенераций N представлена на рис. VIII-3. Приведенная кривая показывает, что наибольшее снижение активности адсорбента наблюдается после первой регенерации. В дальнейшем активность снижается постепенно и в меньшей степени. Такой характер восстановления активности адсорбента объясняется тем, что при регенерации часть его активной поверхности остается занятой адсорбированными компонентами и в дальнейшем исключается из участия в процессе адсорбции.

При использовании в качестве десорбирующих агентов полярных растворителей активность адсорбента восстанавливается наиболее полно.

При окислительной регенерации активность адсорбента восстанавли-

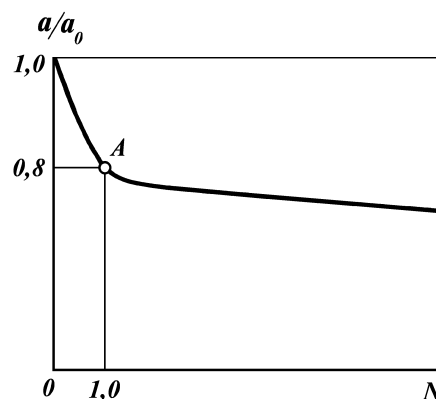


Рис. VIII-3. Характер восстановления активности адсорбента при регенерациях

вается практически полностью. Температурный режим окислительной регенерации для силикагелей обычно $300 \div 350$ °С, для алюмосиликатов $600 \div 650$ °С. Недопустим перегрев адсорбента, так как это вследствие спекания пор адсорбента приводит к снижению или полной потере его активности.

УРАВНЕНИЕ МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА АДСОРБЦИИ

Уравнение материального баланса адсорбции по извлекаемому компоненту может быть представлено в следующем виде:

$$G_A = g_A (a_k - a_n) = G_0 y_n - G_k y_k \quad (\text{VIII.1})$$

или

$$\frac{g_A}{G_0} = \frac{y_n - \frac{G_k}{G_0} y_k}{a_k - a_n}, \quad (\text{VIII.2})$$

где G_A — масса извлекаемого компонента; g_A — масса адсорбента; a_n , a_k — активности по извлекаемому компоненту исходного и отработанного адсорбента; G_0 — масса исходной газовой смеси; G_k — масса газовой смеси на выходе из адсорбера; y_n , y_k — массовые концентрации извлекаемого компонента в газовой смеси соответственно на входе и выходе из адсорбера.

Уравнение (VIII.2) в случае, если $G_0 \approx G_k$, или при условии, что концентрации компонентов отнесены к потоку исходного сырья (см. расчет абсорбции многокомпонентной смеси), может быть приведено к следующему виду:

$$\frac{g_A}{G_0} = \frac{y_n - y_k}{a_k - a_n}. \quad (\text{VIII.3})$$

Приведенные уравнения используются для определения массы адсорбента g_A , загруженного в периодически действующий адсорбер, или для нахождения удельного расхода адсорбента (кратности циркуляции адсорбента) g_A/G_0 для адсорбера непрерывного действия с движущимся слоем адсорбента, а также для определения массы вещества G_A , извлекаемого при адсорбции. В случае периодически действующего адсорбера со стационарным слоем адсорбента количество извлекаемого компонента G_A соответствует продолжительности стадии адсорбции τ_A .

Из приведенных уравнений следует, что чем больше емкость адсорбента по извлекаемому компоненту a_k , т.е. чем полнее отработан адсорбент и чем меньше величина a_n , т.е. чем полнее адсорбент регенерирован, тем меньше удельный расход адсорбента.

Расход адсорбента возрастает с увеличением концентрации извлекаемого компонента в исходном сырье y_n и с уменьшением концентрации этого компонента y_k в покидающем адсорбер газе.

Удельный расход адсорбента g_A/G_0 в значительной степени определяет

экономические показатели процесса в целом. Поэтому процесс адсорбционного разделения экономически оправдан при переработке сырья, в котором извлекаемые компоненты содержатся в сравнительно небольших количествах.

Так, при разделении смеси сухих углеводородных газов процесс адсорбции оказывается более выгодным, чем процесс абсорбции, тогда как для жирных газов целесообразнее применять процесс абсорбции. Аналогичное замечание относится и к разделению жидких смесей: в случае невысокого содержания извлекаемых компонентов в сырье адсорбционное разделение предпочтительнее экстракции.

При расчете процесса адсорбции масса исходной смеси G_0 и начальная концентрация в ней извлекаемого компонента должны быть заданы, а величины a_k и y_k могут быть определены по изотерме адсорбции. Активность a_k в начале процесса определяется полнотой регенерации адсорбента. По достижении состояния равновесия в адсорберах с движущимся слоем адсорбента адсорбат (активность отходящего адсорбента равна a_k) будет находиться в равновесии с исходным сырьем, т.е. $a_k = a_{кр}$, а поток газа, уходящий из адсорбера, будет в равновесии с исходным адсорбентом, т.е. $y_k = y_{кр}$ (рис. VIII-4).

При действительном ходе процесса система не достигает состояния равновесия и степень приближения к равновесному состоянию зависит от ряда факторов: скорости протекания процесса адсорбции, продолжительности контакта фаз, поверхности контакта, активности (емкости) адсорбента.

Для режимов, устанавливаемых экспериментально, систему часто удается достаточно приблизить к состоянию равновесия при относительно небольшой продолжительности времени контакта; для практических расчетов принимают, что $a_k = (0,85 \div 0,90)a_{кр}$ и $y_k = (0,85 \div 0,90)y_{кр}$.

В случае адсорберов с неподвижным слоем адсорбента выбор величин a_k и y_k усложняется вследствие неполноты отработки слоя адсорбента по высоте. В таких аппаратах контакт адсорбента с сырьем происходит послойно в направлении движения потока разделяемой смеси. При этом только часть адсорбента обрабатывается полностью.

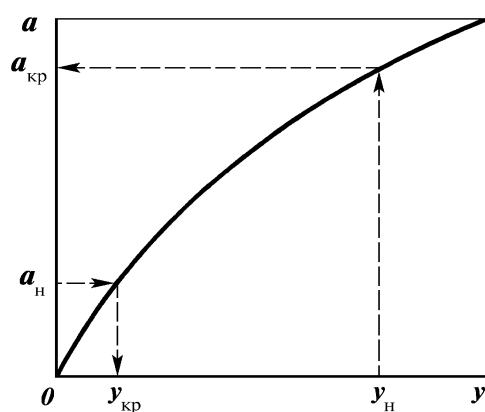


Рис. VIII-4. График для определения концентраций в потоках, покидающих адсорбер

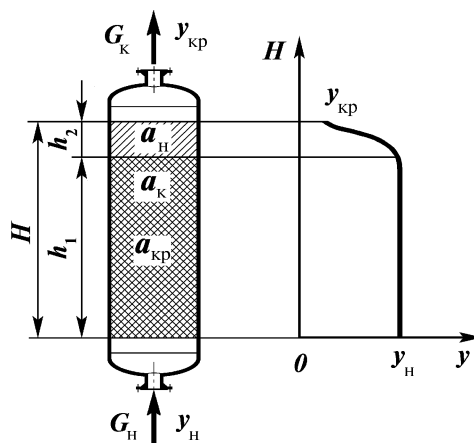


Рис. VIII-5. Распределение концентраций извлекаемого компонента по высоте стационарного слоя адсорбента

На рис. VIII-5 приведена схема распределения концентраций извлекаемого компонента по высоте слоя при условии приближения системы к состоянию равновесия. В пределах высоты слоя h_1 адсорбент полностью отработан до активности $a_{кр}$, соответствующей состоянию равновесия с исходным газом.

Некоторая высота h_2 слоя на выходе обеспечивает гарантированное снижение концентрации извлекаемого компонента от y_n до $y_{кр}$; активность адсорбента меняется соответственно от $a_{кр}$ до a_n . Для расчета материального баланса адсорбера со стационарным слоем адсорбента величине a_k соответствует среднее содержание извлекаемого компонента во всей массе адсорбента.

При неизменной загрузке адсорбента отношение высот слоев адсорбента h_2/h_1 зависит от общей высоты слоя H . При увеличении высоты слоя адсорбента доля частично отработанного слоя высотой h_2 будет уменьшаться. В этой связи предпочтительнее применять более высокий слой адсорбента.

В ряде случаев оправдано включение в цикл адсорбции двух последовательно соединенных адсорберов с периодическим включением на десорбцию первого по ходу сырья адсорбера и одновременным подключением второго адсорбера на питание исходным сырьем.

Для расчета материального баланса десорбции используются те же уравнения (VIII.1) — (VIII.3), в которых G_k и G_0 — соответственно равны массам десорбирующего агента и потока на выходе из адсорбера; y_k и y_n — концентрации извлекаемого компонента в исходном десорбирующем агенте и в потоке, уходящем из аппарата. Из этих уравнений определяется расход десорбирующего агента G_k .

При заданных начальных величинах (содержании извлекаемого компонента в адсорбенте в конце стадии адсорбции a_k и в исходном десорбирующем агенте y_k) необходимые для расчета концентрации a_n и y_n могут быть найдены, как было указано выше, при помощи изотермы адсорбции, построенной для температуры, при которой осуществляется десорбция (см. рис. VIII-4).

Приведенные уравнения и графики справедливы как для газообразного, так и для жидкого сырья.

АДОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

При адсорбционном разделении требуется осуществлять следующие основные стадии.

Адсорбция — контактирование подлежащей разделению смеси с адсорбентом, в результате которого определенные компоненты смеси адсорбируются, а оставшиеся выводятся из слоя.

При адсорбционном разделении жидких смесей во многих случаях к ним добавляют растворитель, который плохо адсорбируется. Его основное назначение заключается в снижении вязкости среды, облегчающем диффузию адсорбируемых компонентов.

Десорбция — контактирование отработанного адсорбента с десорбирующим агентом с целью извлечения поглощенных компонентов и достижения необходимой степени регенерации адсорбента. Для облегчения десорбции и сокращения расхода десорбирующего агента, а также для более

полной регенерации адсорбента процесс десорбции, как правило, проводят при повышенной температуре.

Удаление десорбирующего агента из слоя адсорбента и подготовка адсорбента для проведения адсорбции или окислительной регенерации. Удаление десорбирующего агента из слоя адсорбента часто сопровождается охлаждением слоя до температуры процесса адсорбции.

В случае применения окислительной регенерации адсорбента происходит значительное повышение температуры адсорбента и поэтому перед стадией адсорбции требуется специальное охлаждение адсорбента.

Отделение десорбирующего агента и растворителей от целевых продуктов тем или иным способом (перегонка, ректификация, отстаивание) является вспомогательной стадией процесса адсорбции, расчет которой производится методами, изложенными в других главах.

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности применяются адсорберы следующих основных типов:

- 1) с неподвижным слоем адсорбента;
- 2) с движущимся слоем адсорбента;
- 3) с псевдоожиженным слоем адсорбента.

Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента представляют собой вертикальные аппараты, заполненные гранулированным адсорбентом. В промышленной практике общая высота слоя адсорбента предопределяется необходимым его объемом и величиной гидравлического сопротивления слоя адсорбента; обычно она составляет от 2 до 12 м.

На рис. VIII-6 представлен адсорбер, предназначенный для очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов. В корпусе аппарата 1 диаметром 3,6 м расположены по высоте два слоя цеолита NaX высотой 3,6 м. Каждый слой цеолита 6 поддерживается опорной решеткой 2, на которой установлен перфорированный лист 3 и два слоя металлической сетки. Над верхним слоем цеолита размещен дополнительно слой алюмогеля 7 для осушки газа. Для уменьшения динамического воздействия потока газа и более равномерного его распределения над адсорбентом расположен слой фарфоровых шаров 4 высотой 300–600 мм. При загрузке адсорбента используют штуцер 10 и кран-укосину 9. Переток адсорбента из одной зоны в другую при его загрузке и выгрузке осуществляется по трубам 5. Выгрузку адсорбента из аппарата производят по трубопроводу 12.

Для уменьшения гидравлического сопротивления слоя адсорбента разработаны конструкции адсорберов с радиальным движением потока газа. На рис. VIII-7 показаны варианты адсорберов, предназначенных для очистки газовых выбросов от органических веществ, которые по условиям десорбции могут быть несекционированными (рис. VIII-7, а) и секционированными (рис. VIII-7, б). Адсорбер состоит из корпуса 2, в котором размещены кольцевые решетки 3, удерживающие слой адсорбента 4 толщиной 300–650 мм. Решетки образованы из двух слоев металлической сетки — каркасной $18 \times 2,5$ мм и фильтровальной 2×1 мм. Для удобства монтажа и демонтажа кольцевые решетки по высоте разделены на одинаковые участки, соединенные между собой с помощью безболтового самоуплотняющегося разъемного соединения. Загрузка адсорбента производится через верхний штуцер 5, отработанный адсорбент удаляется из слоя при подъеме затвора 8 разгрузочного устройства.

Пространство, ограниченное кольцевой решеткой меньшего диаметра, является центральным раздающим каналом 6. Пространство между стенкой

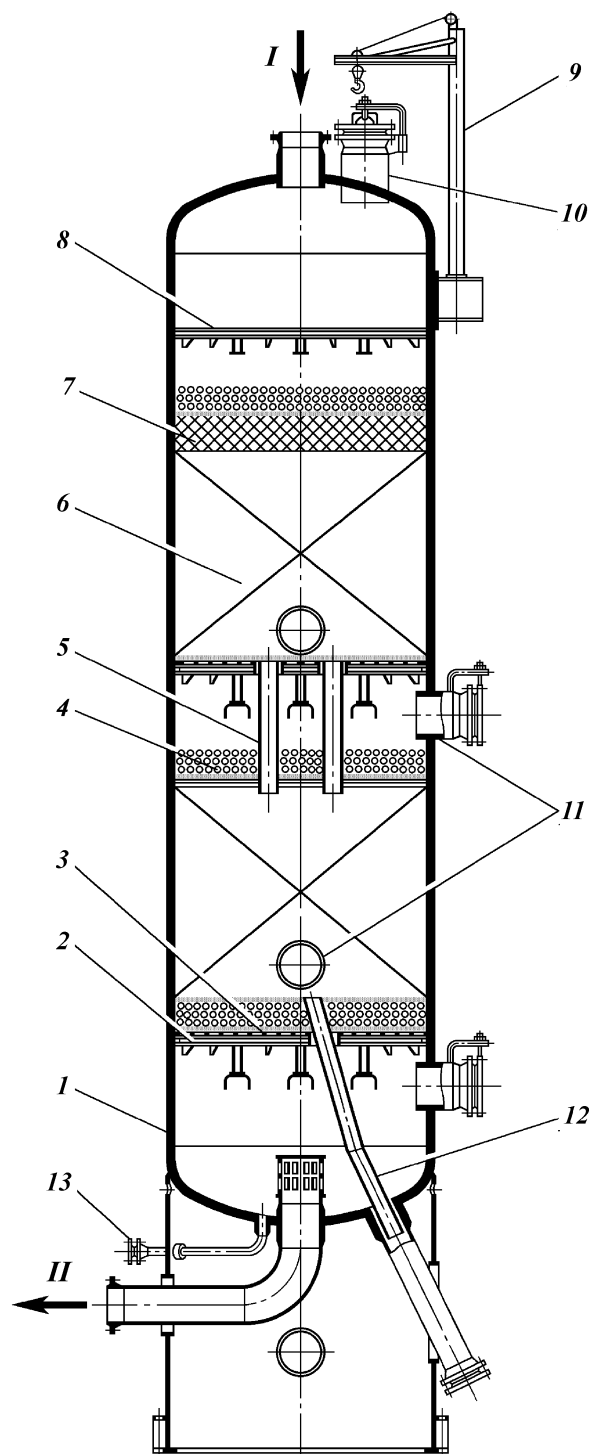


Рис. VIII-6. Адсорбер аксиального типа с неподвижным слоем адсорбента:

1 — корпус; 2 — опорная решетка; 3 — перфорированный лист и два слоя сетки; 4 — фарфоровые шары; 5 — переточные трубы для загрузки (выгрузки) адсорбента; 6 — слой цеолита; 7 — слой алюмогеля; 8 — решетка; 9 — кран-укосина; 10 — штуцер для загрузки адсорбента; 11 — люк-лаз; 12 — трубопровод для выгрузки адсорбента. Поток: I — исходный газ; II — отработанный газ

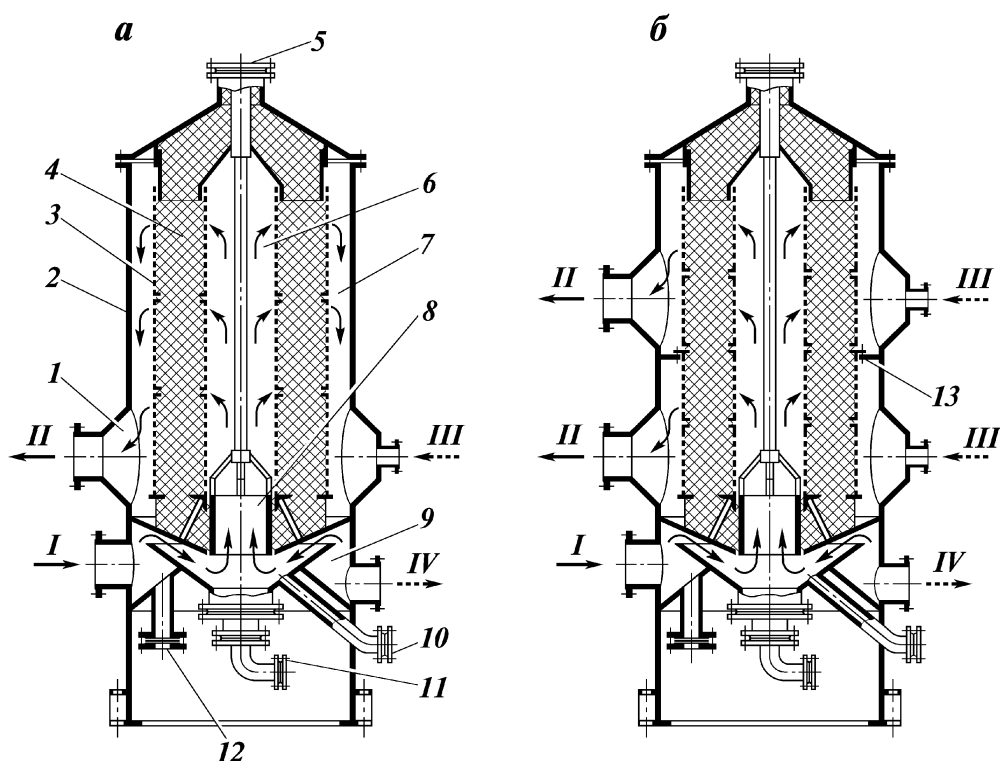


Рис. VIII-7. Адсорбер радиального типа с неподвижным слоем адсорбента:

a — несекционированный; *б* — секционированный; 1 — собирающий коллектор; 2 — корпус; 3 — кольцевая решетка; 4 — слой адсорбента; 5 — штуцер для загрузки адсорбента; 6 — центральный раздающий канал; 7 — кольцевой собирающий канал; 8 — разгрузочное устройство; 9 — раздающий коллектор; 10 — штуцер для выгрузки адсорбента; 11 — штуцер для слива конденсата; 12 — предохранительная разрывная мембрана; 13 — секционирующая перегородка. Потoki: I — исходный газ; II — отработанный газ; III — водяной пар на десорбцию; IV — смесь паров воды и адсорбата

корпуса и кольцевой решеткой большего диаметра является собирающим кольцевым каналом 7.

Исходный газ через раздающий коллектор 9 поступает в центральный раздающий канал 6, проходит через слой адсорбента 4 и собирается в кольцевом канале 7, откуда через собирающий коллектор 1 выбрасывается в атмосферу.

Десорбция органических веществ из адсорбента осуществляется острым водяным паром при температуре 105–140 °С. Смесь десорбированных органических веществ и воды выводится из нижней части адсорбера через штуцер 10. После окончания стадии десорбции осуществляется сначала сушка адсорбента подогретым атмосферным воздухом при температуре 60–100 °С и затем охлаждение атмосферным воздухом. По условиям технологии процесса очистки газов стадии сушки и охлаждения могут быть исключены.

С целью защиты от внезапного повышения давления при возможных загораниях или взрыве паровоздушной смеси адсорбер со стороны разда-

ющего коллектора 9 снабжен предохранительной разрывной мембраной 12, срабатывающей при давлении свыше 0,075 МПа.

В целях сокращения пиковых нагрузок по пару при десорбции слой адсорбента в адсорбере может быть разделен по высоте на две части секционирующей перегородкой 13.

В адсорберах с неподвижным слоем адсорбента все стадии процесса протекают в определенной последовательности в одном аппарате и для непрерывной работы установки приходится иметь несколько аппаратов, работающих по определенному циклу. Непрерывность работы такой установки обеспечивается тем, что производительность стадии адсорбции точно соответствует суммарной продолжительности стадий десорбции, сушки и охлаждения. Если продолжительность стадий десорбции, сушки и охлаждения превышает продолжительность стадии адсорбции, то непрерывность работы установки достигается применением двух и большего числа адсорберов.

В соответствии со схемой, показанной на рис. VIII-8, в течение стадии адсорбции разделяемая газовая смесь поступает в один из адсорберов, при этом извлекаемые компоненты адсорбируются, а сухой газ удаляется из аппарата. В то же время в другой адсорбер, где уже завершилась стадия адсорбции, вводится водяной пар для десорбции извлеченных компонентов, направляемых сначала в конденсатор-холодильник и далее в водоотделитель. Затем подают нагретый воздух для сушки адсорбента, а потом холодный воздух для окончательной подготовки адсорбента к последующему циклу адсорбции.

Переключение адсорберов осуществляется автоматически при помощи регулятора, работающего по заданному графику.

На рис. VIII-9 приведен циклический график работы адсорберов.

В случае адсорбционного разделения жидкого исходного сырья принципиальная схема установки с переключающимися адсорберами остается

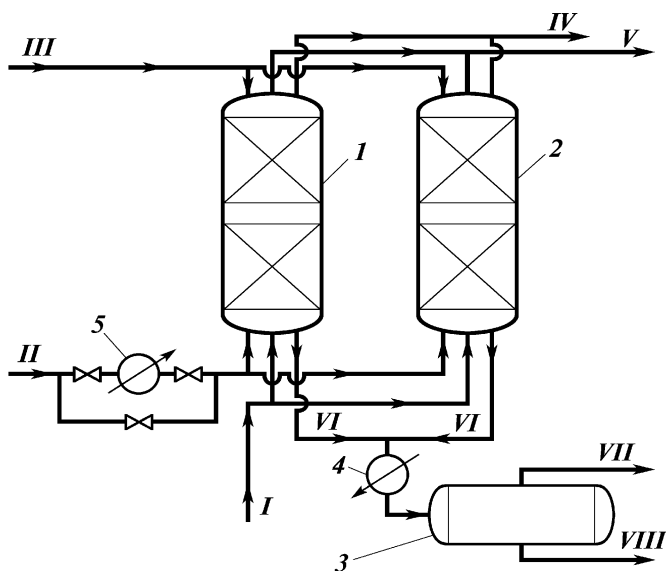
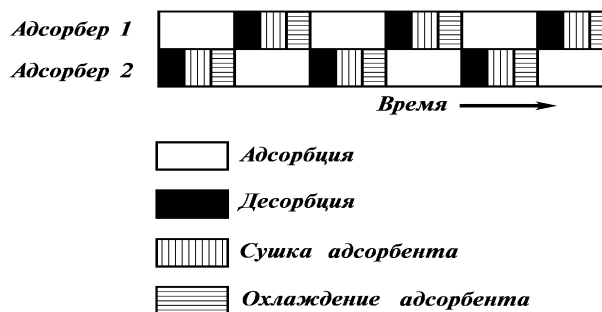


Рис. VIII-8. Схема адсорбционной установки с двумя адсорберами:

1, 2 — адсорбер; 3 — водоотделитель; 4 — холодильник; 5 — нагреватель. Поток: I — исходный газ; II — воздух на сушку и охлаждение; III — водяной пар на десорбцию; IV — воздух из десорберов; V — сухой газ; VI — смесь паров воды и адсорбата; VII — адсорбат; VIII — вода

Рис. VIII-9. Циклический график работы адсорберов



такой же. В качестве десорбирующего агента в этом случае используют различные растворители, которые могут применяться и для охлаждения адсорбента.

Адсорберы с движущимся слоем адсорбента применяются для извлечения этилена из его смеси с водородом и метаном, водорода из смеси газов и т.п. В этом случае процесс ведется непрерывно и каждая его стадия осуществляется в определенном аппарате или части аппарата, причем адсорбент последовательно перемещается между отдельными аппаратами по системе пневмотранспорта. В качестве адсорбента часто применяется гранулированный активированный уголь.

Схема адсорбера с движущимся сплошным слоем адсорбента для разделения смеси газов представлена на рис. VIII-10. Аппарат комбинированный, состоит из отдельных зон, в которых осуществляются адсорбция, десорбция, нагрев и охлаждение адсорбента. Через аппарат непрерывно перемещается сплошным слоем под действием силы тяжести сверху вниз поступающий из бункера 7 гранулированный адсорбент. Он последовательно проходит через соответствующие зоны аппарата, в которых протекает тот или иной процесс.

Отработанный адсорбент с низа аппарата через питатель 1, регулирующий количество циркулирующего в системе адсорбента, направляется в сборник 10 пневмоподъемника, куда газодувкой 12 подается транспортирующий газ. Далее адсорбент под воздействием газового потока поднимается в верхний бункер 7, откуда вновь направляется в верхнюю часть адсорбера.

В различных сечениях аппарата имеются четыре распределительные тарелки 4, обеспечивающие равномерное движение встречных потоков адсорбента и газа по всему сечению. Эти же распределительные приспособления используются для сбора газа, отделенного от адсорбента, и вывода его из аппарата.

Исходный газ, подлежащий разделению, условно рассматриваемый как состоящий из смеси легкой и тяжелой фракций, направляется под распределительную тарелку, равномерно распределяется по всему сечению аппарата и вступает в контакт с движущимся слоем адсорбента. Через трубки распределительной тарелки газ поступает в верхнюю адсорбционную зону 5, где в противотоке с адсорбентом происходит адсорбция. Из верхней части этой зоны отводится легкая фракция. По мере перемещения газа вверх в адсорбционной зоне происходит массообмен, в результате которого подлежащие извлечению молекулы газа вытесняют с поверхности адсорбента менее активные молекулы легкой фракции, в конечном счете с вер-

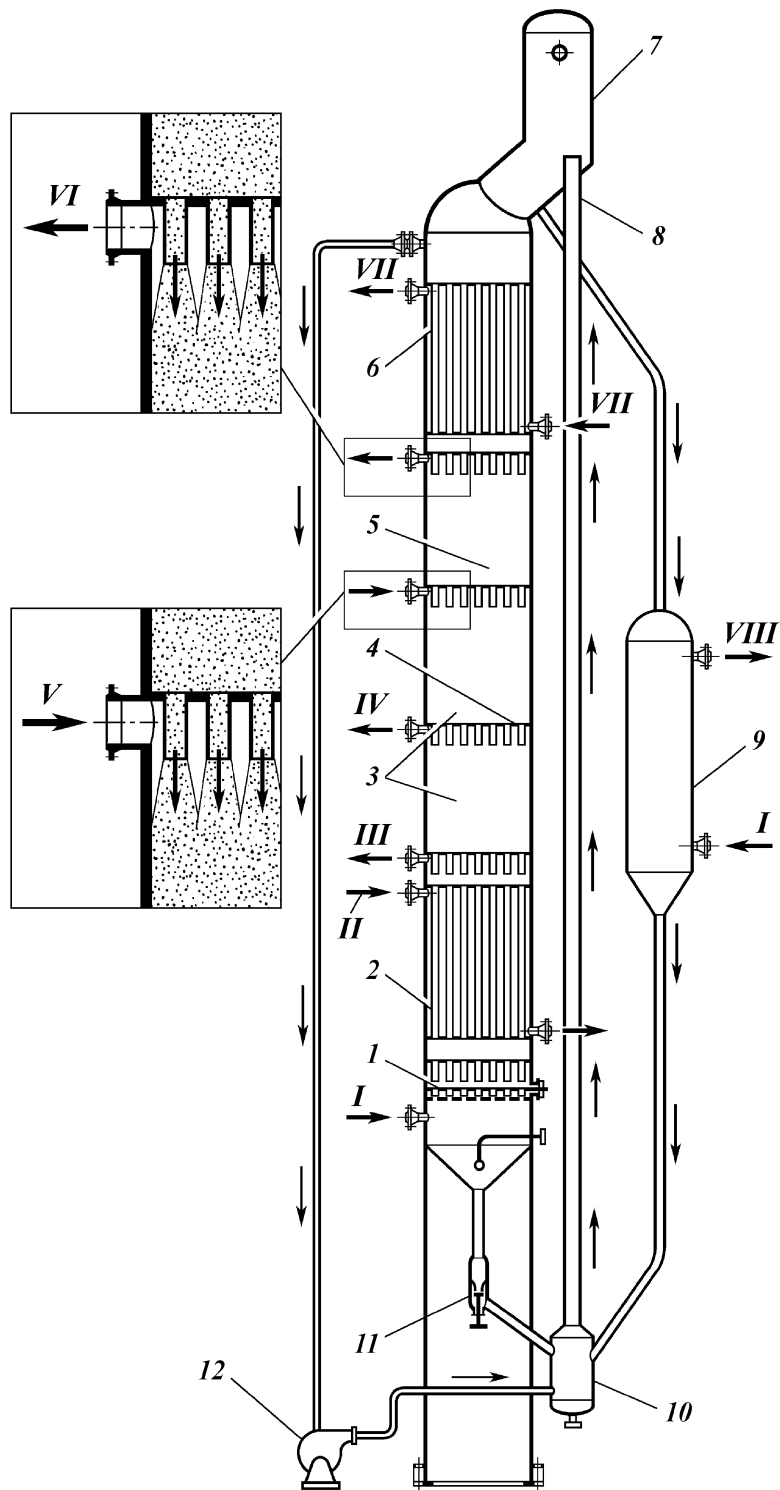


Рис. VIII-10. Адсорбер с движущимся слоем адсорбента для разделения газов:

1 — питатель; 2 — нагреватель; 3 — зона ректификации; 4 — распределительная тарелка; 5 — зона адсорбции; 6 — холодильник; 7 — бункер; 8 — пневмоподъемник; 9 — реактиватор; 10 — сборник; 11 — регулирующая задвижка; 12 — газодувка. Потoki: I — водяной пар; II — греющий агент; III — тяжелая фракция; IV — промежуточная фракция; V — исходный газ; VI — легкая фракция; VII — охлаждающая вода; VIII — продукты реактивации и водяной пар

ха этой зоны получают достаточно чистую легкую фракцию с высокой концентрацией в ней малоактивных компонентов исходной смеси.

В зоне ввода исходного газа адсорбированная фаза по составу близка к составу равновесного с исходным газом адсорбата и, следовательно, содержит наряду с извлекаемыми компонентами и компоненты легкой фракции. Для получения извлекаемых компонентов высокой чистоты необходимо удалить с поверхности адсорбента компоненты легкой фракции. Этот процесс и осуществляется в зоне 3, названной зоной ректификации, где протекает массообмен, схожий с процессом ректификации в нижней части ректификационной колонны.

В нижнюю часть зоны ректификации 3 поступают десорбированные в нагревателе 2 компоненты тяжелой фракции, и при контактировании со встречным потоком адсорбента происходит массообмен, при котором компоненты легкой фракции, содержащиеся в адсорбате, вытесняются и замещаются более активными молекулами тяжелой фракции.

Таким образом, газовая фаза, перемещаясь снизу вверх, все более обогащается компонентами легкой фракции, тогда как адсорбат при перемещении адсорбента сверху вниз все более и более обогащается компонентами тяжелой фракции. С нижней распределительной тарелки адсорбент вместе с адсорбатом, состоящим в основном из компонентов тяжелой фракции, поступает в нагреватель 2, в котором адсорбент нагревается и и тяжелая фракция десорбируется.

Для облегчения десорбции в нижнюю часть аппарата подается водяной пар. Тепло для нагрева адсорбента и десорбции подводится греющим агентом, например водяным паром, поступающим в межтрубное пространство нагревателя 2. Десорбированная тяжелая фракция частично отводится с нижней распределительной тарелки как целевой продукт, а частично в качестве внутреннего циркулирующего потока через трубки распределительной решетки направляется в зону ректификации для контактирования с адсорбентом.

Для повышения чистоты верхнего и нижнего продукта в средней части зоны ректификации отводится промежуточная фракция.

Нагретый адсорбент по пневмоподъемнику 8 направляется в бункер 7, откуда после отделения транспортирующего газа поступает в холодильник 6.

При наличии в исходном газе компонентов, отличающихся высокой адсорбционной способностью и потому трудно десорбируемых, последние накапливаются в циркулирующем адсорбенте, что может привести к значительному снижению его активности. Для поддержания активности адсорбента на постоянном уровне в схему установки включается реактиватор 9, через который циркулирует часть адсорбента. В реактиваторе создаются более жесткие условия десорбции (более высокая температура, повышенный расход водяного пара, окислительная регенерация и т.п.).

Использование отдельного аппарата (реактиватора), в котором поддер-

живаются более жесткие условия десорбции для части циркулирующего адсорбента, в ряде случаев экономически более выгодно, чем создание таких же условий в нагревателе для всего потока адсорбента. В этом случае необходимо значительно увеличить размеры нагревателя и расход греющего агента и водяного пара для десорбции.

Подобный метод разделения газовой смеси получил название *гиперсорбции*.

Адсорберы с псевдооживленным слоем адсорбента позволяют также осуществлять непрерывный процесс адсорбции. В этом случае в качестве адсорбента используются мелкие гранулы (обычно не более 500 мкм). Конструктивно адсорбер может иметь один или несколько кипящих слоев (рис. VIII-11), обеспечивающих контакт фаз в противотоке (ступенчато-противоточный адсорбер). В таком адсорбере на специальных контактных устройствах (тарелках) осуществляется взаимодействие между газом и порошкообразным адсорбентом, в результате чего адсорбент переводится в состояние *псевдооживления*. Адсорбент, двигаясь сверху вниз через переточные устройства, передается с одной контактной ступени на другую. Газ движется в аппарате противотоком снизу вверх. Для отделения из га-

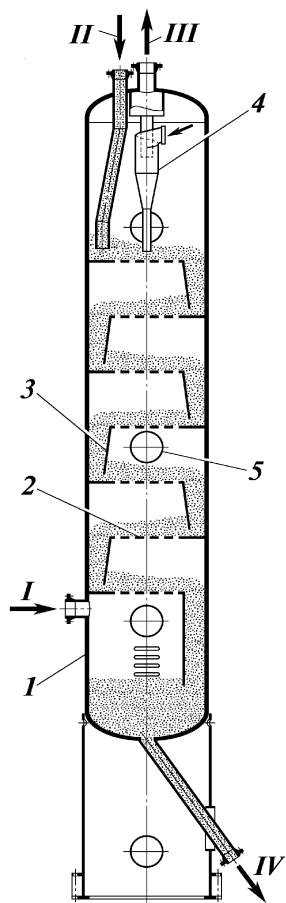


Рис. VIII-11. Схема адсорбера с псевдооживленным слоем адсорбента:

1 — корпус; 2 — контактная тарелка; 3 — переточное устройство; 4 — циклон; 5 — люк-лаз. Потoki: I — исходный газ; II — регенерированный адсорбент; III — отработанный газ; IV — отработанный адсорбент

зового потока частичек адсорбента перед выходом из адсорбера газ направляют в циклоны. В аппаратах с псевдоожиженным (кипящим) слоем адсорбента можно интенсифицировать процесс массопередачи при адсорбции за счет уменьшения размера гранул и более интенсивного обновления их контактной поверхности.

РАСЧЕТ АДОРБЕРА (ДЕСОРБЕРА) ПРИ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СТАДИИ АДОРБЦИИ τ_A (АДОРБЕНТА)

При расчете адсорбера (десорбера) обычно пользуются экспериментальными данными по активности адсорбента для соответствующих компонентов разделяемой смеси a_i .

Общая масса компонентов, поглощенных в единицу времени (производительность), составит

$$G = \sum_{i=1}^n G_i.$$

Для адсорбера с неподвижным слоем адсорбента при продолжительности стадии адсорбции τ_A будет поглощена масса вещества

$$G = G\tau_A.$$

Средняя активность адсорбента определяется из выражения

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n G_i a_i}{G}.$$

Масса адсорбента, необходимая для осуществления процесса, равна

$$g_A = \frac{G_A}{a} = \frac{G\tau_A}{a} = \frac{G^2\tau_A}{\sum_{i=1}^n G_i a_i},$$

а объем адсорбента

$$V_A = g_A / \rho_A,$$

где ρ_A — насыпная плотность адсорбента, кг/м³.

Диаметр адсорбера D обычно составляет 2–3 м, а высота H не превышает 12 м. Высота слоя адсорбента лимитируется прочностью гранул и сопротивлением слоя адсорбента. Скорость газа в свободном сечении аппарата составляет около 0,1–0,2 м/с.

При нисходящем потоке адсорбента и восходящем потоке разделяемого сырья линейная скорость движения последнего не должна превышать такого значения, при котором наиболее мелкие частицы адсорбента могут увлекаться восходящим потоком сырья. В связи с этим обстоятельством при выборе размеров адсорбера необходимы тщательные гидравлические расчеты.

Высота слоя адсорбента

$$H = \frac{V_A}{N_1 \frac{\pi D^2}{4}},$$

где N_1 — число параллельных потоков, обеспечивающих заданную производительность G .

Чтобы обеспечить непрерывную работу установки в каждом из параллельных потоков необходимо иметь следующее число аппаратов:

$$N_2 = \frac{\tau}{\tau_A} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i}{\tau_A},$$

где $\tau = \sum_{i=1}^n \tau_i$ — длительность полного цикла; τ_i — длительность отдельной стадии процесса; τ_A — длительность стадии адсорбции.

Общее число адсорберов на установке составит

$$N_{\text{общ}} = N_1 N_2.$$

Расчет числа теоретических ступеней изменения концентраций (числа теоретических тарелок) может быть выполнен с использованием изотермы адсорбции и рабочей линии (рис. VIII-12). Число теоретических ступеней изменения концентраций определяется графическим построением ломаной линии между изотермой адсорбции и рабочей линией, соответствующей уравнению (VIII.3). На основе такого построения производится определение общего числа теоретических ступеней изменения концентраций N_T . Необходимая высота адсорбера определяется по уравнению

$$H = N_T h_z,$$

где h_z — высота слоя адсорбента, эквивалентная одной теоретической ступени изменения концентраций, определяется экспериментально.

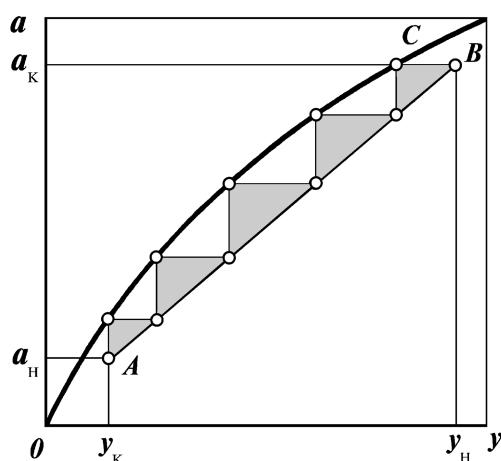


Рис. VIII-12. Графическое определение числа теоретических ступеней изменения концентраций для адсорбера:
ОС — изотерма адсорбции; АВ — рабочая линия

Объем адсорбента V_A может быть найден также, если известна величина допустимой объемной скорости V_A по исходному разделяемому сырью или продолжительность контакта τ_k :

$$V_A = V_c / V_A$$

или

$$V_A = V_c \tau_k / \varepsilon ,$$

где V_c — объемный расход сырья, $\text{м}^3/\text{с}$; V_A — допустимая объемная скорость подачи сырья (объем сырья, которое может быть подано в единицу времени на единицу объема адсорбента), $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ или с^{-1} ; ε — порозность слоя адсорбента, $\text{м}^3/\text{м}^3$.