



УДК 66.074.5

АДСОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ CH₄ / CO₂ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ АДСОРБЕНТА

ADSORPTION SEPARATION OF GAS MIXTURES CH₄ / CO₂ IN A FIXED BED OF THE ADSORBENT

Юсубов Фахраддин Вали оглы

доктора технических наук, профессор,
Азербайджанский государственный
университет нефти и промышленности
yusfax@mail.ru

Yusubov Fakhraddin Vali oglu
Doctor of Engineering, Professor,
Azerbaijan State University
of Oil and Industry
yusfax@mail.ru

Аннотация. Рассмотрено изменение перепада давления в неподвижном слое цеолита 5А, в зависимости от расхода поступающего газа. Сущность способа заключается в том, что при поддержании перепада давления в неподвижном слое природного цеолита создается условие возможности полностью исчерпать адсорбционную емкость адсорбента при адсорбции газовых смесей CH₄/CO₂.

Annotation. The change in pressure drop in the fixed layer of zeolite 5A, depending on the flow rate of the incoming gas, was considered. The essence of the method lies in the fact that while maintaining the pressure drop in the fixed layer of natural zeolite, a condition is created that it is possible to completely exhaust the adsorption capacity of the adsorbent during adsorption of CH₄/CO₂ gas mixtures.

Ключевые слова: газовая смесь, адсорбция, неподвижный слой, перепад давления.

Keywords: gas mixture, adsorption, fixed bed, pressure drop.

Данная работа посвящена исследованию и прогнозированию для выявления эффективных режимов работы адсорберов с переменными давлениями. Особое внимание уделено исследованиям в определенном пределе перепаду давления в неподвижного слоя природного цеолита, зависимости расхода поступающего газа обеспечивающего полное использование адсорбционной емкости цеолита. Проблема адсорбционное разделение газовых смесей, несмотря на многочисленные исследования, изучена недостаточно и по-прежнему актуальна. Известен способ адсорбционной очистки природного газа от CO₂ и CH₄ путем контактирования его с цеолитами NaX, NaA и CaA с последующей регенерацией цеолита продувкой инертным газом при температуре 315 °С [1]. Недостатком известного способа является снижение активности цеолитов в процессе сорбции, особенно при очистке газовых смесей из CO₂, CH₄ и N₂, что вызвано неправильным выбором высоты слоя адсорбента, в связи с чем не используется полностью динамическая емкость цеолита. Наиболее близким по технологической сущности и достигнутому нами результату является способ адсорбционной очистки газовых смесей от сопровождающих компонентов, например CO₂, в котором поэтапно пропускают газ через слой адсорбента до насыщения последнего, содержащимися в газе нежелательными компонентами, [1, 2]. Недостатком известного способа является то, что не учитываются другие нежелательные загрязняющие примеси, такие как CH₄, CO₂ при очистке газовых смесей, также снижение активности цеолитов в процессе сорбции. Поставленная задача решена предлагаемым нами способом адсорбционной очистки газовых смесей CH₄/CO₂, с использованием в качестве адсорбента цеолита 5А при создании определенного перепада давления в адсорбционном слое. Адсорбция проведена с использованием цеолита 5А для приготовленных модельных газовых смесей CH₄/CO₂, исходный состав которых в объемном %-е соответствует CH₄ – 85 %, CO₂ – 15 %, при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 0–55 кПа.

Сущность предлагаемого метода заключается в том, что при поддержании перепада давления в адсорбционном слое цеолита 5А, создается условие в разной степени адсорбции для присутствующих компонентов в модельных газовых смесях с использованием полностью адсорбционной емкости данного цеолита. Газовые смеси в разных соотношениях компонентов CO₂ и CH₄ пропускали и через неподвижный слой при давлении 2–5 МПа, температуре 20–40 °С в верхнюю часть адсорбера. На неподвижном слое обработанного цеолита 5А происходит одновременная адсорбция CO₂ и CH₄.

Дифференциальное уравнение баланса адсорбируемого вещества можно записать в виде [3]:

$$\frac{\partial(a+C)}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial X} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2}, \quad (1)$$



где X , м – высота слоя адсорбента; t , с – время; a , % мас. – концентрация адсорбируемого вещества в твердой фазе; C , % мас. – концентрация компонента в подвижной фазе; D , м²/с – эффективный коэффициент продольной диффузии, также и конвективное перемешивание вдоль адсорбера; v , м/с – линейная скорость потока.

Граничные и начальные условия для уравнения (1):

$$\text{при } x = 0; \text{ то } C = C_0; a = a_0, \quad (2)$$

$$\text{при } t = 0; \text{ то } C = 0; a = 0; \frac{\partial C}{\partial X} = 0, \quad (3)$$

где a_0 , % мас. – начальная концентрация адсорбата; C_0 , % мас. – начальная концентрация адсорбтива.

Уравнение, учитывающее кинетику процесса можно записать в следующем виде:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(C - a), \quad (4)$$

где β , с⁻¹ – константа кинетики процесса; a , % мас. – концентрация адсорбата. Переменные a и C являются функциями расстояния:

$$\xi = x - vt. \quad (5)$$

Связь между неравновесными концентрациями адсорбата в неподвижном слое (соотношение Зельдовича):

$$a = \frac{a_0}{C_0} C. \quad (6)$$

В результате решения системы (1–4) получим:

$$C = C_0 \left(1 - \frac{C}{C_0} \right)^{\frac{b}{b+C_0}} \cdot e^{-\frac{\beta}{4} \frac{C_0}{b+C_0} \xi}; \quad (7)$$

$$C = f(\Delta p). \quad (8)$$

На основе математической модели (1–7) [3], определена также высота работающего слоя по формуле:

$$\delta = \frac{v}{\beta} \frac{2b + C_0}{C_0} \ln \frac{C_p - C_i}{C_i}, \quad (9)$$

где C_0 , % мас. начальная и текущая концентрация адсорбтива; (C_i , % мас.) концентрация вещества у поверхности адсорбента (регистрируемая как проскок); C_p , % мас. – равновесная концентрация.

Важным параметром для процесса адсорбции газовой смеси является перепад давления между верхней и нижней части неподвижного слоя адсорбента (рис. 1). Поэтому регулирующее воздействие при стабилизации перепада давления осуществляется расходомером FE с изменением расхода поступающего газовой смеси. При использовании такой схемы автоматизации обычно регулируются концентрации нежелательных адсорбируемых компонентов на выходе адсорбера. Нами использована двухконтурная система, основным параметром которой является конечная концентрация адсорбируемого компонента, а вспомогательным – перепад давления между верхней и нижней частями неподвижного слоя адсорбента промышленного адсорбера.

При практических расчетах оптимизации и проектирования адсорбционных процессов важную роль играет определение концентрации адсорбата вдоль неподвижного слоя адсорбента в адсорбере. С помощью вышеприведенной модели состоящей из уравнений (1–7), рассчитаны концентрации адсорбата вдоль неподвижного слоя адсорбента. Существенное влияние на процесс адсорбции оказывает также скорость газовых смесей через слой адсорбента, определяемая перепадом давления слоя для интенсивного массообмена. При выборе адсорбента особое внимание должно быть сосредоточено на трех аспектах транспорта потока в неподвижном слое адсорбента. Это диффузия внутри самих частиц, массоперенос фазы и перепад давлений в неподвижном слое. Перепад давления слоя определяется по формуле [3]:



$$\Delta p = \frac{G \cdot L}{d_3} \left(\frac{770 \cdot \mu}{\rho \cdot d_3} + \frac{10,6 \cdot G}{\rho} \right) \cdot \frac{2}{g}, \tag{10}$$

где ΔP , Па – перепад давления в слое адсорбента; d_3 , м – эквивалентный диаметр частиц; ρ , кг/м³ – плотность газа; L , м – длина слоя; G , кг/с·м² – массовая скорость газа; μ , Па·с – вязкость газа. Нами определены оптимальные значения перепада давления в слое адсорбента. Оптимальное значение перепада давления Δp – гарантирующего полное поглощение CH₄/CO₂ равно 15 кПа [4].

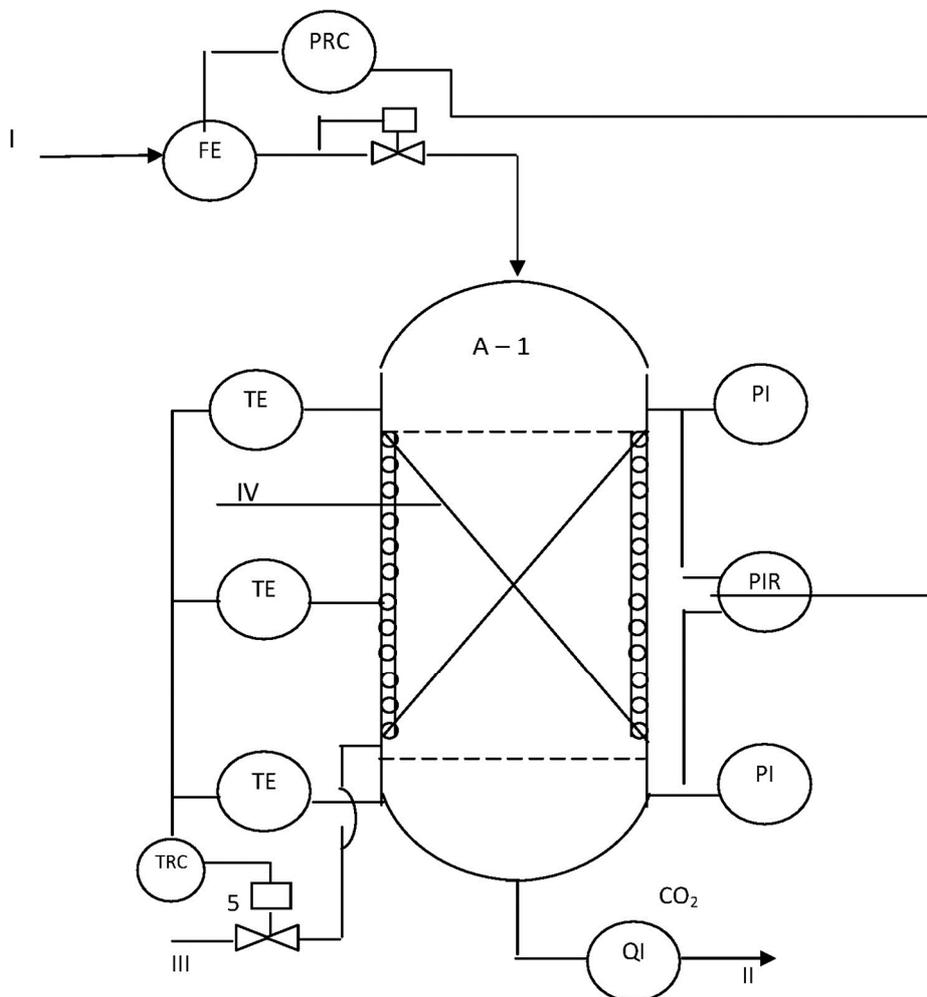


Рисунок 1 – Схемы каскадного регулирования адсорбера:

A – 1 адсорбер; I – сырьё; II – инертный газ; III – товарный газ; IV – неподвижный слой адсорбента; FE, TE, PI – измерители расхода, температуры и давлений; TRC, PRC регуляторы температуры и давлений; QI – хроматограф, 1 и 2 – регулирующие клапаны

При движении газовой смеси через адсорбер, заполненный адсорбентом, образуются фронты концентрации каждого компонента смеси. Адсорбция компонентов осуществляется за счет различия во времени удерживания молекул смеси в неподвижной фазе. Основной параметр – адсорбционная емкость. Адсорбционная емкость определяется количеством адсорбируемого вещества, поглощаемого адсорбентом в расчете на единицу массы. Важным параметром для процесса адсорбции газовой смеси является перепад давления между верхней и нижней части неподвижного слоя адсорбента. При различных значениях перепада давления в слое адсорбента определяли концентрации компонентов газовых смесей. Значения перепада давлений ΔP в зависимости от концентрации адсорбтива С приведены в таблице 1.

Для изучения влияния давления на процесс адсорбции CO₂ и CH₄ из газовых смесей на синтетических цеолитах нами проведены ряд экспериментальных исследований. В результате этих исследований нами получены изотермы адсорбции компонентов газовых смесей.

Газовая смесь CH₄/CO₂ адсорбируются по следующей последовательности: CO₂→CH₄. Тип изотермы соответствует Лэнгмюровским.



Таблица 1 – Значения перепада давлений неподвижного слоя ΔP в зависимости от концентрации компонентов С на выходе адсорбера

Значение перепада давления в адсорбционном слое, кПа	Содержание компонентов газовых смесей после очистки, объем %	
	CO ₂	CH ₄
5	0,034	0,061
10	0,023	0,052
15	0,011	0,026
20	0,01	0,049
25	0,008	0,051
30	0,011	0,053
35	0,015	0,058
40	0,02	0,062
45	0,023	0,065
50	0,026	0,069
55	0,029	0,071

Таким образом, предлагаемый способ адсорбционной очистки газовых смесей позволяет вести адсорбцию в отношении трехкомпонентной газовой смеси CH₄/CO₂, исходный состав которой в объемном %-е соответствует CH₄ – 85 %, CO₂ – 15 %, с использованием в качестве адсорбента цеолита 5А при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 0–55 кПа. В результате, на выходе адсорбера соответственно получены концентрации CH₄ – 0,027 %, CO₂ – 0,011 %. Эти данные соответствуют допустимым экологическим нормативам [5]. Ранее степень недоиспользования адсорбционной емкости составил на цеолитах – 26 %. Экспериментальные данные показывают, что при скорости газа 0,12 м/с и при поддержании перепада давления в адсорбционном слое 15 кПа, степень недоиспользования адсорбционной емкости приближается к 8 %.

Литература:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – С. 387.
2. Кулиева Т.З., Чырагов М.И., Ахундов Ч.Г. // Известия Бакинского университета. – 2014. – № 2. – С. 147.
3. Юсубов Ф.В. [и др.]. // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 2. – С. 16.
4. Потемкин В.Г. Система инженерных в научных расчетах Matlab5-x. – Диалог-МИФИ, 1998. – Т. 2. – С. 314.
5. Справочник химика 21. – URL : chem 21.info/info/29973

References:

1. Kieltsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. – M. : Chemistry, 1984. – P. 387.
2. Kulieva T.Z., Chiragov M.I., Akhundov Ch.G. // Izvestia of Baku University. – 2014. – № 2. – P. 147.
3. Yusubov F.V. [et al.]. // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2012. – № 2. – P. 16.
4. Potyomkin, V.G. Engineering system in scientific calculations Matlab5-x. – Dialogue-MEPhI, 1998. – Vol. 2 – P. 314.
5. Directory of the chemist 21. – URL : chem 21.info/info/29973