

УДК 66.021.2.081.3

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМ



### THE MATHEMATICAL MODEL OF MULTICOMPONENT ADSORPTION SYSTEMS

**Юсубов Фахраддин Вали оглы**

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

**Аннотация.** Определены изотермы адсорбции для 3-х компонентной (н-октан, тиофен и бензол) смеси. Из 3-х компонентных смесей хорошо адсорбируются ароматический углеводород – бензол, потом сернисто-органическое соединение – тиофен, а хуже н-октан. На промышленных адсорбентах разработана математическая модель процесса адсорбции многокомпонентных смесей.

**Ключевые слова:** изотермы адсорбции, н-октан, тиофен, бензол многокомпонентная смесь, математическая модель.

**Yusubov Fakhraddin Vali oglu**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry, Baku

**Annotation.** Adsorption isotherms were determined for a 3-component (n-octane, thiophene and benzene) mixture. Of the 3 component mixtures, aromatic hydrocarbon – benzene – is well adsorbed, then sulphurous-organic compound – thiophene, and worse n-octane. A mathematical model of the process of adsorption of multicomponent mixtures has been developed on industrial adsorbents.

**Keywords:** adsorption isotherms, n-octane, thiophene, benzene multicomponent mixture, mathematical model.

**В** современном мире в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности растет удельный вес использования процессов адсорбции. Это связано с тем, что процессы адсорбции, с экологической точки зрения являясь чистыми, предотвращают загрязнения окружающей среды, а также по сравнению с другими процессами их экономические показатели высоки.

Несмотря на систематический анализ различных адсорбентов, особенно процессов сорбции с участием промышленных адсорбентов не проводились. В том числе некоторые вопросы – тепловые эффекты, исследование процесса в переходном режиме, концентрационные и температурные профили бинарных и 3-х компонентных систем, зависимость коэффициента диффузии от концентрации и температуры адсорбтива, а также от скорости потока сырья, адсорбция при высоких и переменных значениях давления, застойные зоны промышленных адсорберов и др., разделения путем адсорбции ароматических и парафиновых углеводородов, сернистых соединений из бензиновых фракций, а также из газовых смесей не изучалась.

Как 3-х компонентные системы, расчет ароматических, парафиновых и сернистых органических соединений удобно провести при помощи треугольной диаграммы. Кривые равновесия фаз для различных 3-х компонентных систем, построены на основе нескольких конод определенных опытным путем.

На рисунке 1 показана бинодальная кривая равновесной фазы для 3-х компонентной системы (н-октан, тиофен и бензол).

На основе бинодальной кривой рассчитаны нижеследующие значения избыточной адсорбции:

$$\text{Общее количество вещества } n^0 = n_1^0 + n_2^0 + n_3^0.$$

$$\text{Мольная доля } \alpha \text{ фазы } x_i^{\alpha c}, x_i^{\alpha s}, i = 1, 2, 3.$$

$$\text{Мольная доля } \beta \text{ фазы } x_i^{\beta c}, x_i^{\beta s}, i = 1, 2, 3.$$

здесь  $x_i^{\alpha c}$  и  $x_i^{\beta c}$  – мольные доли  $\alpha$  и  $\beta$  фаз до адсорбции;  $x_i^{\alpha s}$  и  $x_i^{\beta s}$  – мольные доли  $\alpha$  и  $\beta$  фаз после адсорбции.

Кроме того, общее количество вещества для  $\alpha$  и  $\beta$  фаз выражается следующим образом:

$$n^{\alpha} = n_1^{\alpha} + n_2^{\alpha} + n_3^{\alpha};$$

$$n^{\beta} = n_1^{\beta} + n_2^{\beta} + n_3^{\beta}.$$

Значение избыточной адсорбции для  $x$  фазы:

$$\Gamma_1^x = \frac{(x_i^{xc} - x_i^{xs}) \cdot n_i^x}{m_4^x}, \quad X = \alpha \cdot \beta, \quad (3)$$

здесь  $\Gamma_1^x$  – значение избыточной адсорбции для 3-х компонентной системы;  
 $m_4^x$  – масса адсорбента.

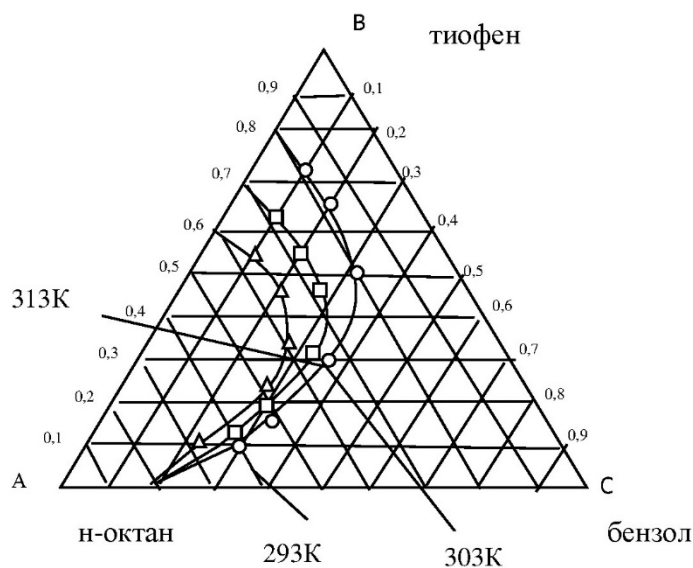


Рисунок 1 – Зависимость смеси (н-октан/тиофен/бензол) от температуры

Используя значение избыточной адсорбции, построены изотермы адсорбции для 3-х компонентной (н-октан, тиофен и бензол) смеси (рис. 1). Кривая избыточной изотермы получена при 2000 °С.

На рисунке 2 показана кривая избыточной изотермы. Как видно из рисунка 1, из 3-х компонентных смесей хорошо адсорбируются ароматический углеводород – бензол, потом сернисто-органическое соединение – тиофен, а хуже н-октан.

Из опытных данных, очевидно, что значения избыточной адсорбции различных компонентов выглядят так:

- бензол – 2,45 ммоль/г;
- тиофен – 1,62 ммоль/г;
- н-октан – 0,89 ммоль/г.

В условиях равновесия, активность адсорбента в системе также бывает в равновесном состоянии. Динамическая активность адсорбента всегда меньше статической активности. Поэтому при проведении процесса адсорбции, определение расхода адсорбента, рассчитывается по динамической активности. Динамическая активность адсорбента зависит от ряда факторов.

Скорость адсорбции также является важным показателем, характеризующим адсорбции. По скорости адсорбции определяются размеры аппарата.

Если адсорбция происходит мгновенно, тогда динамическая активность равняется статической активностью адсорбента.

В реальном условии скорость адсорбции является конечной. В целом, скорость адсорбции состоит из следующих этапов скоростей: транспортировка адсорбтива на поверхность зерен адсорбента, транспортировка адсорбтива с поверхности зерен

адсорбента во внутрь через поры и настоящая адсорбция. Настоящая адсорбция, как правило, происходит мгновенно и поэтому скорость адсорбции не является лимитирующей. Скорость процесса адсорбции зависит либо от скорости транспортировки адсорбтива на поверхность зерен адсорбента, либо от скорости транспортировки адсорбтива с поверхности зерен адсорбента во внутрь через поры, или же зависит от скорости этих этапов одновременно.

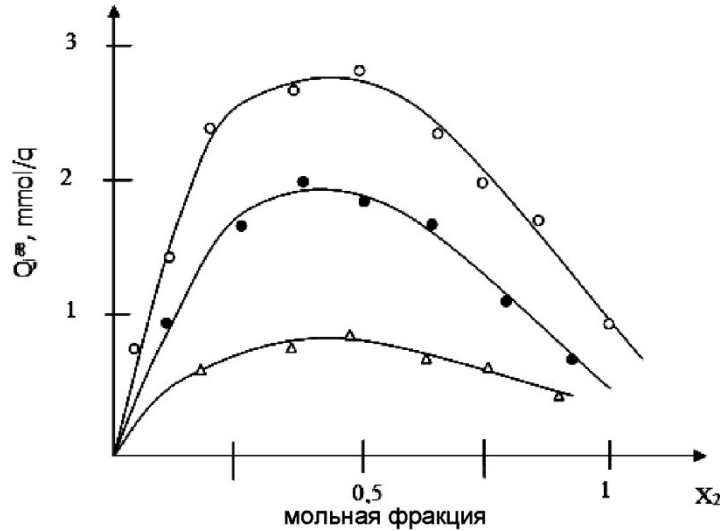


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции смеси (н-октан/тиофен/бензол)  
о – бензол, • – тиофен, Δ – н-октан

Транспортировка адсорбтива на поверхность зерен адсорбента зависит от температуры потока носителя адсорбтива, коэффициента диффузии носителя, размеров и плотности носителя. В результате оптимального проектирования процесса адсорбции жидких углеводородов на установке с производительностью 100 тыс. т / г, экологическая выгода составила 340 тыс. \$ в год.

С учетом этих математических зависимостей, применение оптимального управления на установке каталитической демеркаптанации, уменьшило содержание остаточного меркаптана в нефтепродукте от 0,027 г/л до 0,014 г/л, что соответствует мировому стандарту.

На основании проведенных исследований и литературного обзора, создана математическая модель бинарных и 3-х компонентных систем процесса адсорбции.

Полная математическая модель объединяет нижеследующие частные производные, систем дифференциальных уравнений.

Динамическое уравнение адсорбции в неподвижном слое адсорбента:

$$D_e \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_i^2} = \frac{\partial(a_i + c_i)}{\partial \tau} + v \frac{\partial c_i}{\partial x_i} \quad i=1,3, \quad (1)$$

здесь  $a$  и  $c$  – концентрации компонента в промежутке частиц в адсорбенте и в жидкости;  $v$  – скорость жидкости,  $D_e$  – эффективный коэффициент диффузии;  $\tau$  – время,  $i$  – число компонентов в смеси;  $x$  – длина слоя.

Уравнение нестационарного теплового баланса элементарного адсорбционного слоя:

$$\lambda \frac{\partial^2 t}{\partial x_r^2} + q_a \frac{\partial a_i}{\partial \tau} = v \rho_{ci} \frac{\partial t}{\partial x_i} + \frac{\partial(\rho_a T + \rho_c t)}{\partial \tau}, \quad (2)$$

здесь  $\lambda$  – коэффициент эквивалентной теплопроводности;  $\rho_a$  и  $c_a$  – плотность рассыпания и тепловая емкость частицы адсорбента;  $T$  и  $t$  – соответственно температуры твердой и жидкой фазы;  $q_a$  – стационарная равновесная теплоты адсорбции.

$$q_a \frac{\partial a_i}{\partial \tau} = \rho_a c_a \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right) + a \cdot \delta_i (T - t), \quad (3)$$

здесь  $\delta$  – специальная площадь частиц адсорбента.

Кинетическое уравнение адсорбции:

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} = \beta_i [a(c_i) - a_i], \quad (4)$$

здесь  $\beta_i$  – общий коэффициент массообмена.

Равновесное уравнение адсорбции:

$$a_i = \frac{a_{i\infty} \cdot k_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^3 (k_i \cdot c_i)}, \quad (5)$$

здесь  $k$  – коэффициент адсорбции.

Выше указанные системы дифференциальных уравнений частных производных (1)–(5), являются полной математической моделью бинарных смесей н-октана/н-гексадекана, и-октана/н-гексадекана, н-октана/бензола (толуола). Решение системы уравнений (1)–(5) получается в следующем виде:

$$C(\tau, x_1, x_2, x_3) = \frac{1}{\sqrt{\tau^3}} e^{-r^2/(4\beta^2\tau)}, \quad r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2.$$

## Выводы

1. Определены изотермы адсорбции (н-октан/н-гексадекан, и-октан/н-гексадекан, н-октан/бензол (толуол)) и 3-х компонентных систем (ароматические углеводороды/парафиновые углеводороды/сернистые органические соединения).

2. Развито новое научное направление, связанное с оптимальным проектированием процесса адсорбции из многокомпонентных смесей. В этом направлении на промышленных адсорбентах разработана математическая модель процесса адсорбции многокомпонентных смесей.

## Литература

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
2. Липкинд Б.А. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. – М., Наука, 1991. – С. 51–59.
3. Лукин В.Д., Новосельский А.В. О расчете динамики адсорбции на основе вариационных принципов // Журнал прикладной химии. – 1981. – Т. 54. – № 11. – С. 2422–2426.
4. Лукин В.Д., Новосельский А.В., Заборонок А.П. Инженерный метод расчета кинетики неизотермической адсорбции в неподвижном слое адсорбента. – Деп. в ВИНТИ АН ССР. 13.06.85. – № 4167-85. – 11 с.
5. Оболенцев Р.Д. Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. – М. Высшая школа, 1972. – С. 335–343.
6. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / под редакцией В.Г. Айнштейна. – М. : Логос; Высшая школа, 2002. – Кн. 2. – 872 с.
7. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Исследование кинетических закономерностей процесса адсорбционной деароматизации парафинов с учетом нестационарности его протекания // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66. – № 3. – С. 694–696.
8. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Исследование сорбционных процессов в переходном режиме // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург, 2001. – Т. 74. – Вып. 69. – С. 59–62.
9. Юсубов Ф.В., Ибрагимов Ч.Ш. Адсорбционное разделение газовых смесей в неподвижном слое адсорбента // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 3. – С. 27–30.

10. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. Моделирование тепло-массообмена при адсорбции газовых смесей в переходном режиме // Инженерно-физический журнал. – 2019. – Т. 92. – № 1. – С. 120–127.
11. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. Анализ режимов работы промышленных адсорберов // Химическое и нефтегазовые машиностроение. – 2019. – № 5. – С. 12–15.

### References

1. Kiel'tsev N.V. Basics of adsorption technique. – M. : Chemistry, 1984. – 592 p.
2. Lipkind B.A. Adsorbents, their Production, Properties and Application. – M., Nauka, 1991. – P. 51–59.
3. Lukin V.D., Novoselsky A.V. About calculation of dynamics of adsorption on the basis of variation principles // Journal of Applied Chemistry. – 1981. – Т. 54. – № 11. – P. 2422–2426.
4. Lukin V.D., Novosel'skiy A.V., Zaboronok A.P. Engineering method for calculation of the kinetics of non-isothermal adsorption in a fixed adsorbent layer. – Dep. in VINITI, Academy of Sciences of USSR. 13.06.85. – № 4167-85. – 11 p.
5. Obolentsev R.D. Chemistry of the sulfur compounds containing in oils and oil products. – Moscow Higher School, 1972. – P. 335–343.
6. General Course of Processes and Devices of Chemical Technology / edited by V.G. Ainstein. – M. : Logos; Higher School, 2002. – P. 2. – 872 p.
7. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of the kinetic regularities of the adsorption paraffin dearomatization process taking into account the non-stationarity of its course // Journal of Applied Chemistry. – 1993. – Т. 66. – № 3. – P. 694–696.
8. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of the sorption processes in the pedestrian mode // Journal of Applied Chemistry. – St. Petersburg, 2001. – Т. 74. – 2001. – Vol. 69. – P. 59–62.
9. Yusubov F.V., Ibragimov C.S. Adsorption gas mixtures separation in a fixed adsorbent layer // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2018. – № 3. – P. 27–30.
10. Yusubov F.V., Bayramova A.S. Modeling of a heat-and-mass transfer at adsorption of the gas mixtures in a transitional mode // Engineering and Physics Journal. – 2019. – Т. 92. – № 1. – P. 120–127.
11. Yusubov F.V., Bayramova A.S. Analysis of the industrial adsorbers operation modes // Chemical and oil-and-gas machine building. – 2019. – № 5. – P. 12–15.