

Член-корреспондент АН СССР А. Б. ЧЕРНЫШЕВ, Н. В. КЕЛЬЦЕВ и А. Л. ХАЛИФ

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОПАНО-БУТАНОВОЙ СМЕСИ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ

Процессы рекуперации паров основаны на избирательных свойствах адсорбентов, хорошо поглощающих присутствующие в паро-газовой смеси пары и практически не затрагивающих газ-разбавитель.

Явление избирательной адсорбции было открыто русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. ⁽¹⁾ и в дальнейшем развито им в классическом труде «Хромофилы в растительном и животном мире» ⁽²⁾, который заложил основы хроматографии.

Если четкость разделения компонентов в жидкостной вытеснительной хроматографии определяется, в основном, избирательной адсорбцией компонентов, то при фронтальном хроматографическом разделении газов и паров между паровой и адсорбированной фазами устанавливается равновесие, ограничивающее обогащение адсорбированной фазы лучше сорбирующимся компонентом.

Путники и Зеленый ⁽³⁾, изучая кинетику поглощения смеси паров спирта и эфира на силикагеле, отметили небольшое смещение состава смеси в адсорбированной фазе по сравнению с составом паров в сторону увеличения содержания спирта. Авторы считали, что обогащение спиртом составляет всего несколько процентов.

Однако В. А. Киреев и Н. Д. Сологуб ^(4, 5) показали, что в этих опытах не достигалось равновесное состояние и содержание спирта на силикагеле доходит до 75% при его содержании в паровой фазе 25%. Смещение состава бинарной спирто-эфирной смеси приблизительно соответствует смещению состава жидкой фазы по сравнению с составом паровой фазы при явлении конденсации. Наоборот, при адсорбции на угле Киреев и Сологуб отметили некоторое смещение состава в сторону увеличения содержания эфира; «обращение» избирательной способности авторы объясняют большей «специфической» адсорбцией на угле, чем на силикагеле. Одновременно Киреев и Сологуб впервые отметили, что температура не оказывает заметного влияния на состав адсорбированной фазы; однако узкие температурные интервалы (10—25°), в которых были проведены опыты, не позволили распространить это утверждение на более широкие температурные области.

Льюис с сотрудниками исследовали адсорбционную способность и адсорбционное равновесие пропан-пропиленовой ⁽⁶⁾, этилен-ацетиленовой ⁽⁷⁾ и некоторых других ⁽⁸⁾ углеводородных смесей. В качестве адсорбента служили различные марки активированных углей и силикагелей. В результате этих исследований было сделано несколько практически важных выводов: 1) адсорбционная способность по углеводородам у активированных углей больше, чем у силикагелей; 2) если необходимо разделить углеводороды, разнящиеся по своей структуре, полярности или температуре кипения, то по избирательным свойствам силикагель предпочтительнее угля; наоборот, избирательность адсорбции компонентов смеси, одинаковых по своей структуре, но разнящихся по молекулярному весу, на угле значительно больше.

До последнего времени в литературе неизвестны работы по изучению адсорбционного равновесия пропано-бутановой смеси на адсорбенте.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить возможность разделения пропано-бутановой смеси на основе избирательной адсорбции и экспериментально изучить зависимость адсорбированной фазы от соотношения компонентов в газовой фазе для этой бинарной смеси.

В качестве адсорбента была применена фракция промышленного активированного угля Е с размерами частиц от 0,4 до 1 мм. Бутановая фракция состояла из смеси нормального и изобутана, однако весьма близкие показатели адсорбируемости этих двух углеводородов на угле позволили рассматривать адсорбционное равновесие пропано-бутановой смеси как равновесие бинарной системы.

Перед проведением опыта уголь откачивался в течение 3 час. при температуре 100°. Осушенная пропано-бутановая смесь подавалась в адсорбционную колонку, диаметром 2 см и длиной 50 см, со скоростью 100 см³ в минуту.

После насыщения угля исходной смесью последняя продолжала пропускаться с той же скоростью через колонку, а отходящий газ пропускался через газовый пикнометр, который взвешивался через каждые 20 мин.

Вначале удельный вес отходящего газа соответствовал удельному весу пропана, затем следовал быстрый скачок удельного веса и, наконец, устанавливалось адсорбционное равновесие, о чем свидетельствовало тождество удельных весов выходящего из колонки газа и исходной смеси.

После этого адсорбционные углеводороды десорбировались перегретым

водяным паром. Смесь паров воды и углеводородов охлаждалась в холодильнике, вода отделялась в сепараторе, а газ собирался в калиброванном газометре. Количество газа замерялось, а его состав определялся на колонке точной ректификации и контролировался определением удельного веса. Окончательное соотношение компонентов устанавливалось с учетом газовой фазы, заполняющей свободное пространство адсорбционной трубки.

В табл. 1 приведены результаты опытов по изучению адсорбционного равновесия пропано-бутановой смеси при 20 и 100°, на рис. 1 даны кривые адсорбционного равновесия.

В последнем столбце табл. 1 дан «коэффициент разделяющей способности» K_p , который мы считаем целесообразным применять для характеристики разделяющей способности адсорбента. Этот коэффициент внешне напоминает коэффициент относительной летучести, употребляемый для характеристики поведения жидкостной смеси при фракционировании:

$$K_p = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1},$$

где y_1 и y_2 — молярные доли компонентов в газовой фазе; x_1 и x_2 — молярные доли компонентов в адсорбированной фазе.

Каждому соотношению компонентов C_3 — C_4 в газовой фазе соответствует определенный равновесный состав адсорбированной фазы.

Сравнение кривых адсорбционного равновесия, полученных при 20 и 100°, показывает, что в отличие от адсорбционной способности, сильно

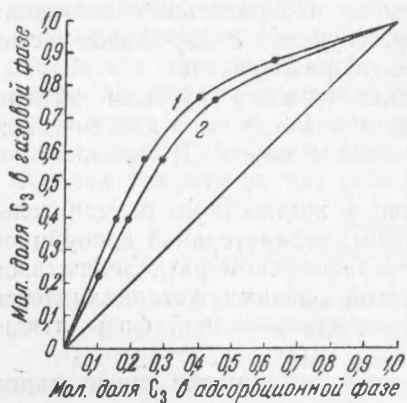


Рис. 1. Кривые адсорбционного равновесия для пропано-бутановой смеси. 1 — 20°, 2 — 100°

Таблица 1

Зависимость состава адсорбированной фазы от соотношения компонентов C_3 — C_4 в газовой фазе

Т-ра в°	Мол. доля про- пана в газо- образной фазе	Мол. доля бу- тана в газо- образной фазе	Мол. доля пропана в адсорбированной фазе	Мол. доля бутана в адсорбированной фазе	Коэффициент раз- деляющей способ- ности K_p
20	0,4030	0,5970	0,1480	0,8520	3,89
20	0,5880	0,4120	0,2360	0,7640	4,63
20	0,7710	0,2290	0,4060	0,5940	4,93
20	0,8765	0,1235	0,6388	0,3612	4,03
100	0,4030	0,5970	0,1486	0,8514	3,87
100	0,5880	0,4120	0,3020	0,6980	3,31
100	0,7710	0,2290	0,4400	0,5000	4,28
100	0,8765	0,1235	0,6198	0,3802	4,35

снижающейся при повышении температуры, состав адсорбированной фазы при одинаковом составе газовой фазы незначительно меняется даже в большом интервале температур.

Коэффициент разделяющей способности, как это наглядно показывает табл. 1, не является величиной постоянной при любых соотношениях компонентов и может быть принят как предварительный показатель разделяющей способности адсорбента по бинарной углеводородной смеси при одном строго определенном соотношении компонентов.

В качестве стандартного соотношения компонентов может быть для простоты предложено соотношение 1:1 в газовой фазе. Коэффициент разделяющей способности несколько уменьшается с увеличением температуры. Так, для последних четырех точек кривой адсорбционного равновесия при 20° средняя арифметическая величина коэффициента разделяющей способности составляет 4,37, а при 100°—3,95.

Построение кривых адсорбционного равновесия позволило изучить зависимость адсорбционной способности угля от состава смеси в адсорбированной фазе. Анализ кривых, построенных при температурах 20 и 100° (рис. 2), показывает, что для углеводородных компонентов одного гомологического ряда адсорбционная способность почти линейно меняется с составом адсорбционной фазы и может быть рассчитана как аддитивная функция состава адсорбированной фазы при постоянном общем давлении.

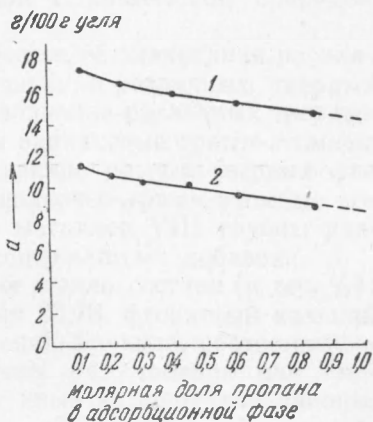


Рис. 2. Зависимость адсорбционной способности угля от состава пропано-бутановой смеси в адсорбционной фазе. 1—20°, 2—100°

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
31 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Цвет, Тр. Варшавск. об-ва естествоисп., отд. биол. (1903). ² М. С. Цвет, Хроматографический анализ, изд. АН СССР, 1946. ³ L. Putnoky u. G. V. Szelepyi, Zs. Elektrochem., **36**, 10 (1930). ⁴ В. А. Киреев и Н. Д. Сологуб, ЖФХ, **6**, 5, 569 (1935). ⁵ В. А. Киреев и Н. Д. Сологуб, Kolloid. Z., **69**, 2, 222 (1934). ⁶ W. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertou and B. Gofman, Journ. Am. Chem. Soc., **72**, 3, 1153 (1950). ⁷ W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertou and B. Milliken, ibid., **72**, 3, 1157 (1950). ⁸ W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertou and W. P. Cadogan, Ind. and Eng. Chem., **42**, 7, 1319 (1950).