

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОПАНО-БУТАНОВОЙ СМЕСИ В ДВИЖУЩЕМСЯ  
СЛОЕ АДсорбЕНТА

В первом сообщении (<sup>1</sup>) нами был рассмотрен вопрос адсорбционного равновесия пропано-бутановой смеси на активированном угле. В результате экспериментального исследования было показано, что каждому соотношению компонентов в газовой фазе соответствует строго определенный состав адсорбированной фазы, обогащенной лучше сорбирующимся компонентом — бутаном. Состав адсорбированной фазы при равновесии легко определяется либо непосредственно по кривым адсорбционного равновесия либо по величине коэффициента разделяющей способности:

$$K_p = \frac{x_2 y_1}{x_1 y_2}, \quad (1)$$

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

Для достаточно полного разделения пропано-бутановой смеси в условиях неподвижного слоя адсорбента необходимо большое число периодических операций, заключающихся в обогащении адсорбированной фазы бутаном в процессе адсорбции, с последующим переводом адсорбтива снова в газовую фазу десорбцией.

В первой ступени между составом адсорбированной и газовой фаз существует соотношение:

$$K_p \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1 = \left( \frac{x_2}{x_1} \right)_1. \quad (2)$$

Если путем десорбции перевести адсорбированные в первой ступени углеводороды снова в газовую фазу и полученную газовую смесь адсорбировать во второй ступени, то, очевидно, газовая фаза во второй ступени будет иметь тот же состав, что и адсорбированная фаза первой ступени:

$$\left( \frac{x_1}{x_2} \right)_1 = \left( \frac{y_1}{y_2} \right)_2. \quad (3)$$

Но, кроме того:

$$K_p \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_2 = \left( \frac{x_2}{x_1} \right)_2 \quad (4)$$

или

$$K_p^2 \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1 = \left( \frac{x_2}{x_1} \right)_2. \quad (5)$$

Аналогично для  $n$  ступеней уравнение принимает вид:

$$K_p^n \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1 = \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_n = \left( \frac{x_2}{x_1} \right)_{n+1}, \quad (6)$$

или, после логарифмирования:

$$n \lg K_p = \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_n - \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1. \quad (7)$$

Уравнение (6) может быть применено для определения числа адсорбционно-десорбционных ступеней, необходимых, чтобы получить данное изменение в составе, если известен коэффициент разделяющей способности.

Этого же эффекта разделения оказалось возможным достигнуть при применении движущегося слоя адсорбента, насыщенного разделяемой смесью, и при противоточном движении десорбированных паров адсорбтива.

Состав адсорбированной и газовой фаз непрерывно меняется по высоте колонны, причем изменение состава адсорбированной фазы по сравнению с газовой в каждой точке колонны определяется, так же как и при разделении смеси путем периодических операций адсорбции — десорбции, на основании кривых адсорбционного равновесия.

Таким образом, процесс хроматографического разделения углеводородов можно рассматривать как состоящий из ряда последовательных ступеней.

Если принять высоту слоя адсорбента, эквивалентную одной ступени разделения, за  $Z$ , а высоту хроматографической колонны равной  $L_{xp}$ , тогда число ступеней, необходимых для достижения данной степени разделения, может быть определено из уравнения:

$$n = \frac{L_{xp}}{Z}. \quad (8)$$

Подставив значение  $n$  в уравнение (7), получим:

$$\lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_n - \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1 = \frac{L_{xp}}{Z} \lg K_p. \quad (9)$$

По последней формуле легко определить высоту, эквивалентную одной ступени  $Z$ , если известно отношение содержания компонентов бинарной смеси в газовой фазе как функция высоты хроматографической колонны, при условии, что  $K_p$  постоянно на всем участке соотношений компонентов.

Для изучения процесса разделения углеводородов в движущемся слое адсорбента пропано-бутановая смесь различного состава подавалась в адсорбционную часть колонны, где поглощалась адсорбентом.

Насытившийся углеводородами адсорбент спускался через хроматографическую часть колонны в десорбционную, нагреваемую электрической печью. Скорость движения адсорбента (активированного угля) поддерживалась с помощью специального дозатора, находящегося в нижней части установки. После десорбции уголь током азота транспортировался на верх установки, где в сепараторе выделялся и поступал через небольшой бункер снова на насыщение.

Выделяющиеся при десорбции углеводороды отбирались одновременно из двух точек хроматографической части колонны в газометры, конструкция которых позволяла создавать в нижнем газометре требуемое избыточное давление, обеспечивающее подачу бутановой фракции противотоком углю. Правильный гидравлический режим колонны поддерживался путем соблюдения соответствия между скоростями бутана, подаваемого на адсорбцию, и бутановой фракции, отбираемой

снизу колонны (при условии высокой температуры в десорбере, гарантирующей полноту десорбции).

Хроматографическая часть колонны имела по высоте краны для отбора проб газа, которые позволяли вести процесс разделения при разной высоте разделяющего слоя.

Анализ фракций производился путем разгонки при низкой температуре на ректификационной колонке.

В табл. 1 приведены данные по чистоте разделения углеводородов при разной высоте разделяющего слоя. Процентное содержание компонентов отнесено к суммарному содержанию пропана и бутана без учета небольшого содержания примесей.

Таблица 1

Чистота разделения пропано-бутановой фракции в движущемся слое адсорбента

Высота разделяющего слоя $L_{xp}$ в усл. единицах	Пропановая фракция (положение 1)		Бутановая фракция (положение $n$ )		$\lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_n - \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1$
	содерж. пропана $y_1$ в %	содерж. бутана $y_2$ в %	содерж. пропана $y_1$ в %	содерж. бутана $y_2$ в %	
2	86,8	13,2	13,4	86,6	1,628
3	92,5	7,5	9,5	90,5	1,969
4	92,0	8,0	3,2	96,8	2,541
7	95,6	4,4	1,4	98,6	3,184

По результатам этих опытов нами был построен график в координатах  $\left[ \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_n - \lg \left( \frac{y_2}{y_1} \right)_1 \right]$  и длина слоя  $L_{xp}$ , причем за положение, соответствующее 1-й ступени разделения, была принята точка отбора пропановой фракции, а за положение  $n$ -й ступени — точка отбора бутановой фракции. Первые точки достаточно точно легли на прямую. При высоте разделяющего слоя более 4 единиц кривая круто поворачивает вверх, стремясь стать параллельной оси ординат (см. рис. 1). Это указывает на то, что дальнейшее увеличение высоты колонны практически не приводит к более полному разделению углеводородов.

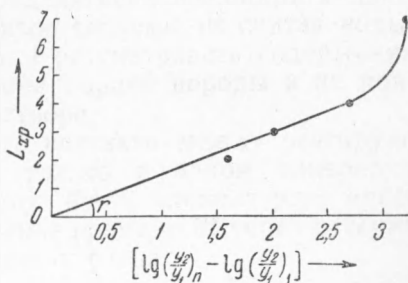


Рис. 1

Котангенс угла  $r$  наклона начального участка кривой к оси абсцисс равен:

$$\operatorname{ctg} r = \frac{\lg K_p}{Z}, \quad (10)$$

откуда

$$Z = \frac{\lg K_p}{\operatorname{ctg} r}. \quad (11)$$

В последнее время появилось сообщение <sup>(2)</sup> о хроматографическом разделении в жидкой фазе и движущемся слое адсорбента.

Для нижней бутановой фракции нами была достигнута высокая чистота разделения, приближающаяся к 98—99%, между тем как пропановую фракцию выше 95% чистоты получить не удалось. Это объясняется, вероятно, тем, что движущийся слой адсорбента с адсорбированной смесью пропана и бутана проходит через газовую зону отбираемого пропана, вследствие чего бутан частично замещается пропаном и улетучивается, уменьшая степень чистоты пропановой фракции.

Поступило  
4 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Б. Чернышев, Н. В. Кельцев и А. Л. Халиф, ДАН, 82, № 1, 75 (1952) <sup>2</sup> Y. Beviridge, Y. Westhaver and F. Rossini, Ind. Eng. Chem., 24, 7, 1979 (1950).