

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. П. ЛАВРОВСКИЙ, А. М. БРОДСКИЙ и Е. Л. ЗАЙЦЕВА

К ВОПРОСУ О РЕКТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 9 IV 1953)

В настоящей статье рассматривается один из вопросов, возникающих в связи с проблемой выделения фракций C_2 и C_3 из газов крекинга при помощи адсорбции на активированном угле. В отличие от существующих методов ⁽¹⁾ мы считаем возможным в ряде случаев заменить нагрев через стенки при десорбции газов на скоростной разогрев горячим газом того или иного состава в условиях, близких к имеющим место в «кипящем слое». При этом предполагается использовать вместо различия в термодинамике сорбции различие в кинетике десорбции у различных газов. Выбором достаточно больших чисел Рейнольдса всегда можно добиться того, чтобы время разогрева частиц угля и время перемешивания были пренебрежимо малы по сравнению с временем десорбции, так что как температуру, так и концентрации в газовой фазе можно считать здесь постоянными.

Для проверки возможности реализации приведенных положений нами были выполнены моделирующие опыты и разобрана приближенная теория кинетики десорбции в указанных условиях. В первой группе опытов исследовалась кинетика десорбции с березового активированного угля различных чистых непредельных газов (этилена, пропилена и смеси *n*-бутиленов), полученных дегидратацией соответствующих спиртов. Во второй группе опытов исследовалась десорбция в указанных условиях различных смесей этилена с пропиленом.

Техника выполнения опытов была следующей. Уголь в количестве 1—2 г насыщался после откачки воздуха исследуемым газом при комнатной температуре в U-образной трубке, через которую пропускался медленный ток газа. Момент насыщения устанавливался по достижению постоянного веса; получающиеся при этом цифры соответствовали приведенным в литературе ⁽²⁾. Опыты производились следующим образом. Азот из баллона пропускался через уложенную в кварцевой трубке раскаленную проволоку, через которую проходил ток мощностью до 2,5 кв. Первоначально азот пускался в обход U-образной трубки, в которой помещался насыщенный уголь. Температура установившегося потока газа во всех проведенных опытах составляла $395 \pm 5^\circ$. При помощи резкого поворота трехходового крана установившийся поток газа направлялся в U-образную трубку. Отходящие газы собирались в газометр. Время десорбции измерялось с учетом теплового расширения и холодных объемов. При использовавшихся линейных скоростях газов (порядка 20 м/сек) и линейных размерах частиц угля (около 0,5 мм) время разогрева до температуры, близкой к 395° , равно, как показывает расчет при помощи коэффициента внешней теплопередачи, $\sim 10^{-2}$ сек., т. е. действительно мало по

сравнению с временем десорбции (см. ниже). Количество десорбированного газа измерялось при помощи взвешивания и посредством анализа отходящих газов, причем учитывалось количество газа, заполняющего U-образную трубку.

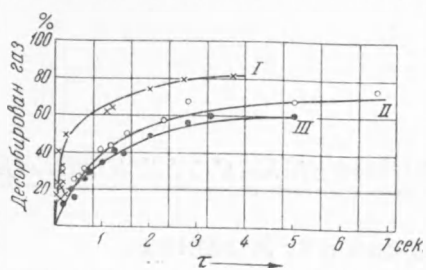


Рис. 1

Результаты опытов изображены на рис. 1 и 2. На рис. 1 приведен процент газа, выделившегося за соответствующее время с разогретого угля, в том случае, когда на угле был адсорбирован индивидуальный газ (I — этилен, II — пропилен, III — смесь *n*-бутиленов). На рис. 2 изображены данные, соответствующие исследованию десорбции смесей пропилена и этилена. По оси ординат отложен процент десорбировавшегося этилена (I) и пропилена (II) по отношению к соответствующим количествам каждого из этих газов в адсорбированной фазе при комнатной температуре.

Рис. 2 А соответствует молярному отношению этилена к пропилену в адсорбированной фазе, принятому равным 1 (до адсорбции в газе 8,7);

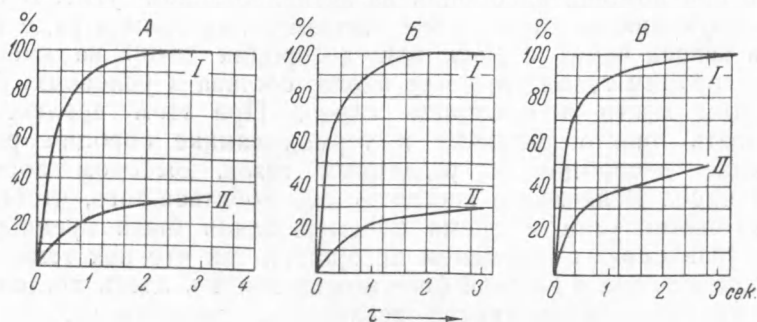


Рис. 2

рис. 2 Б соответствует отношению 2,35 (до адсорбции в газе 21,3); рис. 2 В — отношению 0,24 (до адсорбции в газе 0,71). Из графиков видно, что этилен десорбируется значительно скорее, чем два других газа. Это подтверждает исходное предположение о возможности разделения подобным образом фракций C_2 и C_3 .

Для того чтобы можно было по заданному уравнению кинетики десорбции определять количества десорбированного газа за определенное время в данных условиях без постановки специальных экспериментов, нужно решить следующую задачу. Поскольку в условиях кипящего слоя температуру и концентрацию в газовой фазе можно считать постоянными и поскольку десорбция протекает при атмосферном давлении, когда определяющим процессом является перенос вещества от поверхности угля, то в качестве уравнения кинетики десорбции нужно взять (ср. (3)) систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} &= \beta (c_1 - y_1), \\ \frac{da_2}{dt} &= \beta (c_2 - y_2) \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{da_n}{dt} &= \beta (c_n - y_n), \end{aligned} \quad (1)$$

где n — число компонент; a_i — концентрации в адсорбированной фазе; y_i — концентрации в газовой фазе, соответствующие равновесию с количеством адсорбированных газов a_i ; β — так называемый кинетический коэффициент, являющийся, по соображениям теории подобия, функцией диаметра частиц угля, коэффициента диффузии, вязкости и скорости газа. Величины a_i и y_i связаны уравнениями изотерм адсорбции:

$$a_i = f_i(y_1, \dots, y_n), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Задача легко решается при упрощающем предположении, что в уравнении (2) функция f_i зависит только от y_i . Для приближенного рассмотрения практических задач подобное упрощение, как показывает сравнение с опытом, вполне допустимо.

Приводим решение. Поскольку для всех компонент получаются одинаковые уравнения, индекс i мы в дальнейшем будем опускать. В соответствии с характером поведения углеводородных газов при адсорбции на угле берем в качестве уравнения (2) уравнение изотермы Фрейндлиха*:

$$a = \Gamma y^{1/n}. \quad (3)$$

Подставляя отсюда y в уравнение

$$\frac{da}{dt} = \beta(c - y),$$

получаем, что

$$\frac{da}{a^n - \Gamma^n c} = -\frac{\beta}{\Gamma^n} dt. \quad (4)$$

Полагая, что в начальный момент, т. е. в момент непосредственно после разогрева, $t = 0$, $a = a_0$, находим из (4), что

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{a^n - \Gamma^n c} = -\frac{\beta}{\Gamma^n} t. \quad (5)$$

В условиях, в которых проводились наши эксперименты, $c = 0$. В этом случае из (5) получаем, что ($n \neq 1$)

$$a = a_0 \sqrt[1-n]{1 - \frac{(1-n)\beta t}{\Gamma^n a_0^{1-n}}}. \quad (6)$$

Общий ход приведенных на графиках кривых, действительно, согласуется с формулой (6). Проведенная на основе формулы (6) обработка опытов по десорбции чистых газов (этилена, пропилена и бутилена) показала, что при взятой температуре n почти не отличается от единицы.

Интегрируя при $n = 1$ уравнение (5), получаем пригодное для приближенных практических подсчетов уравнение:

$$a = \Gamma c + (a_0 - \Gamma c) e^{-\frac{\beta}{\Gamma} t}. \quad (7)$$

* Поскольку в наших опытах $n \cong 1$, к аналогичным выводам привело бы также использование уравнения Лэнгмюра в его предельной форме.

При помощи уравнения (7) из экспериментальных данных были найдены следующие значения для отношения β/Γ : этилен $2,9 \text{ сек}^{-1}$, пропилен $0,573 \text{ сек}^{-1}$; бутилен $0,52 \text{ сек}^{-1}$.

Поступило
29 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Berg, Chem. Eng. Progress, 47, № 11, 585 (1951); Petr. Refiner, 30, № 9, 241 (1951); Trans. Am. Inst. Chem. Engrs, 42, 665 (1946). ² W. K. Lewis et al., Ind. Eng. Chem., 42, № 7, 1319 and 1326 (1950). ³ Я. Л. Забежинский, ЖФХ, 13, 1858 (1939); 17, 32 (1943); А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов, ЖФХ, 19, № 6, 253 (1945).