



УДК 66.021.2.081.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

•••••

STUDY OF THERMODYNAMICS AND CONTROL OF THE ADSORPTION PROCESS OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

Юсубов Фахраддин Вали оглы

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

Yusubov Fakhraddin Vali oglu

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Azerbaijan State University of
Oil and Industry
yusfax@mail.ru

Аннотация. Информацию о теплоте адсорбции можно получить при помощи опытных кривых изотерм адсорбции. Также отношение теплоты адсорбции к теплоте конденсации широко используется при исследовании и расчете адсорбционных процессов. Так как теплота адсорбции является мерой интенсивности процесса адсорбции, то при управлении и для практических расчетов очень важно правильно оценивать адсорбционное равновесие и теплоту адсорбции. По этой причине определены теплоты адсорбции систем октан-бензол (толуол), н-октан (гексадекан и изооктан), н-гексадекан.

Annotation Information on the heat of adsorption can be obtained using experimental curves of adsorption isotherms. Also, the ratio of the heat of adsorption to the heat of condensation is widely used in the study and calculation of adsorption processes. Since the heat of adsorption is a measure of the intensity of the adsorption process, it is very important for management and for practical calculations to correctly evaluate the adsorption equilibrium and the heat of adsorption. For this reason, heats of adsorption of the octane-benzene (toluene), n-octane (hexadecane and isooctane), n-hexadecane systems were determined.

Ключевые слова: теплота адсорбции, изотерм, адсорбент, управление.

Keywords: adsorption heat, isotherms, adsorbent, control.

На основе изотерм адсорбции при разных температурах рассчитывается изостеры. Изостеры в адсорбционном пространстве при постоянной степени наполнения отражают взаимодействие температуры и давления. Известно, что адсорбционная теплота чистых паров равна разности их полной теплоты адсорбции и теплоты конденсации. Чистые теплоты адсорбции пористых твердых тел являются показателем степени развития их внутренней структуры. В некоторых случаях расчет чистой теплоты адсорбции используется для оценки пористых площадей. Также отношение теплоты адсорбции к теплоте конденсации широко используется при исследовании и расчете адсорбционных процессов. Так как теплота адсорбции является мерой интенсивности процесса адсорбции, то при проектировании и оптимизации для практических расчетов очень важно правильно оценивать адсорбционное равновесие и теплоту адсорбции. По этой причине правильное определение теплоты адсорбции систем октан-бензол (толуол), н-октан (гексадекан и изооктан), н-гексадекан имеет важное значение. Для определения теплоты адсорбции при различных температурах найдены изотермы адсорбции этих систем. Адсорбция смесей из жидких фаз проводится как в бинарных, так и 3-х компонентных, в некоторых случаях в многокомпонентных системах. При адсорбции из жидких фаз, определяются избыточные изотермы адсорбции [1, 2].

Изотермы адсорбции, построенные при различных температурах (20, 30, 400 °C) дают возможность при этих температурах рассчитывать теплоту адсорбции. На основе изотерм адсорбции, полученных при различных температурах, рассчитываются изостеры. Изостерический метод расчета теплоты адсорбции основан на уравнении Клаперон-Клауза. В таблице 1 показана адсорбционная теплота бензола и толуола в среде изооктана на СаХ цеолите, рассчитанная по уравнению Клаперона-Клауза.

Положение максимума изотерм адсорбции связано с теплотой адсорбции. При уменьшении энергии максимум изотермы больше отходит от оси ОУ. Как видно из изотерм адсорбции и из таблицы 1, теплота адсорбции для смеси изооктан-бензол больше, чем для смеси изооктан-толуол. Соответственно теплота адсорбции на цеолите NaX больше, чем на цеолите СаХ.

Значения теплоты адсорбции и кривые изотерм показывают, что при адсорбции указанных бинарных смесей целесообразно использовать цеолиты типа NaX. Теплота адсорбции определена в сорбционном калориметре марки LKB-2107.

Опытным путем при различных адсорбентах определены чистые теплоты адсорбции для различных веществ. В таблице 2 представлены значения чистой теплоты адсорбции для различных веществ, при различных адсорбентах.

**Таблица 1** – Адсорбционная теплота изооктано-бензольной бинарной смеси на цеолитах типа CaX и NaX

№	Системы	Температура, °C	Объем адсорбции, V, см ³ /г	Теплота адсорбции, кС/моль
1.	Адсорбция изооктано-бензольной смеси на CaX цеолите	20	0,091	60
		30	0,090	60
		40	0,088	60
2.	Адсорбция изооктано-толуольной смеси на CaX цеолите	20	0,145	52
		30	0,140	52
		40	0,135	52
3.	Адсорбция изооктано-бензольной смеси на NaX цеолите	20	0,085	70
		30	0,075	70
		40	0,068	70
4.	Адсорбция изооктано-толуольной смеси на NaX цеолите	20	0,204	46
		30	0,192	46
		40	0,186	46

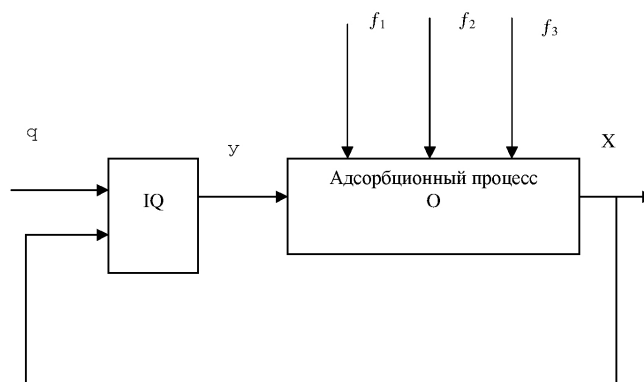
Таблица 2 – Теплота адсорбции веществ при различных адсорбентах

компоненты	NaX	R23	AS	WRK1
н-октан	122	89,9	134	108,4
бензол	95	72,0	78,7	95,6
толуол	87	70,4	75,1	88,3
тиофен	105	76,2	99,8	95,6
вода	102	85,3	101,0	98,7

Как видно из таблицы 2, при адсорбции н-парафиновых, ароматических и сернистых органических соединений, опытные значения нечистой дифференциальной теплоты адсорбции совпадают с их закономерностями, определенными при процессе адсорбции.

Уменьшение значений теплоты адсорбции происходит в следующей последовательности: ароматические углеводороды, сернистые органические соединения и н-парафины [3, 4]. Определены эффекты равновесия (зависимость коэффициентов диффузии от времени) и закономерности их изменения бинарных (н-октан/н-гексадекан, и-октан/н-гексадекан, н-октан/бензол (толуол)) и 3-х компонентных систем (ароматические углеводороды/парафиновые углеводороды/сернистые органические соединения).

В последнее время усовершенствование процессов, повышение их производительности, улучшение качества получаемых продуктов, ставят более высокие требования перед системами регулирования. В таких условиях для улучшения систем регулирования процессов ставится вопрос о компенсации основных возбудительных влияний [5–9].

**Рисунок 1** – Принципиальная схема системы управления адсорбционным процессом

Как видно из рисунка 1, система состоит из управляющей установки адсорбционного процесса (O) и из управляющей установки (IQ). В управляемую установку подают текущие значения управляемых параметров и информации об их заданных значениях (q). В управляющей установке эти две информации сравниваются и определяется разница между ними. Эта разница, преобразовываясь с определенными закономерностями, в результате в форме управляющих влияний (U) отправляется в адсорбер. Управляющее влияние всегда должно направляться в ту сторону, чтобы изменение параметров от возбуждающих влияний (f) можно было компенсировать с определенной точностью. Текущие значения управляемых параметров должны быть максимально близкими к требуемым значениям. Известно, что на результаты процесса адсорбции очень большое влияние имеют природа сырья, температура потока сырья и ее скорость.



Следует отметить, что в промышленных условиях очень часто сырье в адсорбер поступает из различных месторождений. Количество ароматических углеводородов из различных месторождений меняется. В промышленных адсорберах при адсорбции из жидкой фазы, изменение концентрации адсорбируемого вещества приводят к изменению температурного градиента скорости жидкой фазы. В связи с этим, возникает необходимость выявить, на сколько концентрация, температура и скорость потока влияют на процесс и его диффузионные параметры. Исследование этих влияний требует изучить в начале застойность этих систем. Если рассматриваемый адсорбер – управляющий объект не является застойным, то нет необходимости проводить для него другие исследования [10–15].

Выявлены на сорбентах закономерности молекулярного распределения по порам: бинарных (н-октан/н-гексадекан, и-октан/н-гексадекан, н-октан/бензол (толуол)) и 3-х компонентных (ароматические углеводороды/парафиновые углеводороды/сернистые органические соединения) систем. В зависимости от назначения технологических процессов, промышленные адсорберы в нефтепереработке, нефтехимических и других областях могут быть использованы в количестве от 1 до 4.

Литература:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
2. 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.
3. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. Исследование сорбционных процессов в переходном режиме // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 69. – С. 59–62.
4. Yusubov F.V. Strategy of mathematical modelling of processes of adsorption in fixed layer of adsorbent // International Conference Exhibition for Filtration and Separation Technology. 11–13 October, Rhein-Main-Hallen. – Wiesbaden, Germany, 2005. – P. 457–466.
5. Yusubov F.V. The mathematical model of Sorption process in transit mode / The 4th International Symposium on hydrocarbons and chemistry. – Ghardaia, March 24–26, 2008. – P. 96–97.
6. 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.
7. Dirk G. Steffan and Aydin Akgerman. Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Adsorption on Silica Gel // AIChE Journal. – 2001. – Vol. 47. – № 5. – P. 1234–1246.
8. Do D. Adsorption in porous solids having bimodal pore size distribution // Chem. Eng. Commun. – 2003. – № 23. – P. 27–56.
9. Do D.D. Adsorption Technology and Design. – London, UK : Imperial College Press, 2007. – 678 p.
10. Do, D.D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics-I. – Imperial College Press, London, River Edge, 2008. – 475 p.
11. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics-II. – Imperial college press London, 1998. – 889 p.
12. Кельцев Н.В., Мьякиненков В.И., Торочешников Н.С. Разделение и анализ углеводородов. – М. : Из-во АН СССР, 1973. – 533 с.
13. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. – Л. : Химия, 1977. – 304 с.
14. Коздоба Л.А. Решение нелинейных задач теплопроводности. – Киев : Наука думка, 1976. – 136 с.
15. Колин В.Л. Кинетика и динамика физической адсорбции. – М. : Наука, 1983. – С. 237.

References:

1. Kielcev N.V. Basics of adsorption technique. – M. : Chemistry, 1984. – 592 p.
2. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of kinetic regularities of adsorption paraffin dearomatization process taking into account non-stationarity of its course // Journal of Applied Chemistry. – 1993. – V. 66. – № 3. – P. 694–696.
3. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov C.S. Investigation of Sorption Processes in Transition Mode // Zhurnal Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – Issue 69. – P. 59–62.
4. Yusubov F.V. Strategy of mathematical modelling of processes of adsorption in fixed layer of adsorbent // International Conference Exhibition for Filtration and Separation Technology. 11–13 October, Rhein-Main-Hallen. – Wiesbaden, Germany, 2005. – P. 457–466.
5. Yusubov F.V. The mathematical model of Sorption process in transit mode / The 4th International Symposium on hydrocarbons and chemistry. – Ghardaia, March 24–26, 2008. – P. 96–97.
6. Yusubov F.V., Ibragimov C.S. Adsorption separation of the gas mixtures in the fixed adsorbent layer // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2018. – № 3. – P. 27–30.
7. Dirk G. Steffan and Aydin Akgerman. Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Adsorption on Silica Gel // AIChE Journal. – 2001. – Vol. 47. – № 5. – P. 1234–1246.
8. Do D. Adsorption in porous solids having bimodal pore size distribution // Chem. Eng. Commun. – 2003. – № 23. – P. 27–56.
9. Do D.D. Adsorption Technology and Design. – London, UK : Imperial College Press, 2007. – 678 p.
10. Do D.D. Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics-I. – Imperial College Press, London, River Edge, 2008. – 475 p.
11. Duong D.Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics-II. – Imperial College Press, London, 1998. – 889 p.
12. Kieltsev N.V., Myakinenkov V.I., Torocheshnikov N.S. Separation and analysis of hydrocarbons. – M. : From the USSR Academy of Sciences, 1973. – 533 p.
13. Kogan V.B. Theoretical bases of typical processes of chemical technology. – L. : Chemistry, 1977. – 304 p.
14. Kozdoba L.A. The solution of the nonlinear heat conductivity problems. – Kiev : Science of Dumka, 1976. – 136 p.
15. Colin V.L. Kinetics and dynamics of physical adsorption. – M. : Science, 1983. – P. 237.