

Г. Т. Юрьева, В. А. Астахов, П. Г. Романков

О КИНЕТИКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ ИЗ АДСОРБЕНТОВ СО СЛОЖНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Глубокая осушка газовых и жидких смесей является в настоящее время одной из важнейших технологических операций. Многие современные технологические процессы, связанные с синтезом и получением различных неорганических и органических веществ, требуют предварительного обезвоживания первичных мономеров. Для этой цели эффективно используются такие адсорбенты, как алюмогели, силикагели, синтетические цеолиты. Все они имеют сложную энергетическую структуру, которая существенно влияет на проведение процессов адсорбции—десорбции. Настоящее сообщение посвящено изучению кинетики термической десорбции из различных форм молекулярных сит (цеолитов) и силикагелей.

Ввиду сложности десорбционного процесса, определяемого действием как внешних (концентрации, температуры, гидродинамических режимов), так и внутренних (влияния первичной и вторичной пористой структур и зернения адсорбента, энергетической структуры и т. д.) параметров, описание его непосредственно в реальных аппаратах со слоем шихты адсорбента в настоящее время не представляется возможным. В то же время при проектировании адсорбционной аппаратуры для проведения процессов осушки газовых и жидких смесей наиболее важным фактором является правильный выбор адсорбента, оптимально удовлетворяющего данным технологическим условиям. Последнее обстоятельство связано с тем, что эффективность адсорбционного процесса в основном определяется стадией проведения процесса десорбции. Наиболее правильный путь поиска оптимального адсорбента — это исследование его кинетических свойств при десорбции на одиночных зернах или в слое толщиной в одно зерно.

Полученная при таких исследованиях информация может быть использована в дальнейшем для выбора типа осушителя и моделирования процессов десорбции непосредственно в аппаратах. В работе [1] приведено наше исследование кинетики термической десорбции паров воды из различных форм цеолитов. Там же было дано описание экспериментальной установки, позволяющей изучать кинетику десорбции в условиях обтекания зерен адсорбента газом-носителем.

В последнее время имеется ряд работ [2—4], объясняющих роли различных энергетических взаимодействий на адсорбционное равновесие, в частности, выявлено влияние катионов как активных центров на равновесное состояние. В настоящей работе при исследовании кинетики десорбции дается взаимосвязь этого процесса с равновесием.

Особенностью цеолитов как адсорбентов является наличие в их адсорбционных полостях катионов, компенсирующих электростатические взаимодействия алюмосиликатных скелетов. Роль катионов наиболее сильно проявляется при сорбции полярных веществ, таких, как вода, аммиак и т. д. Молекула воды с дипольным моментом $\mu=1,84$ имеет

значительное различие в энергии сорбции на катионах и за счет дисперсионного взаимодействия. К примеру, для цеолита NaX при равновесии характеристическая энергия, отвечающая сорбции воды на катио-

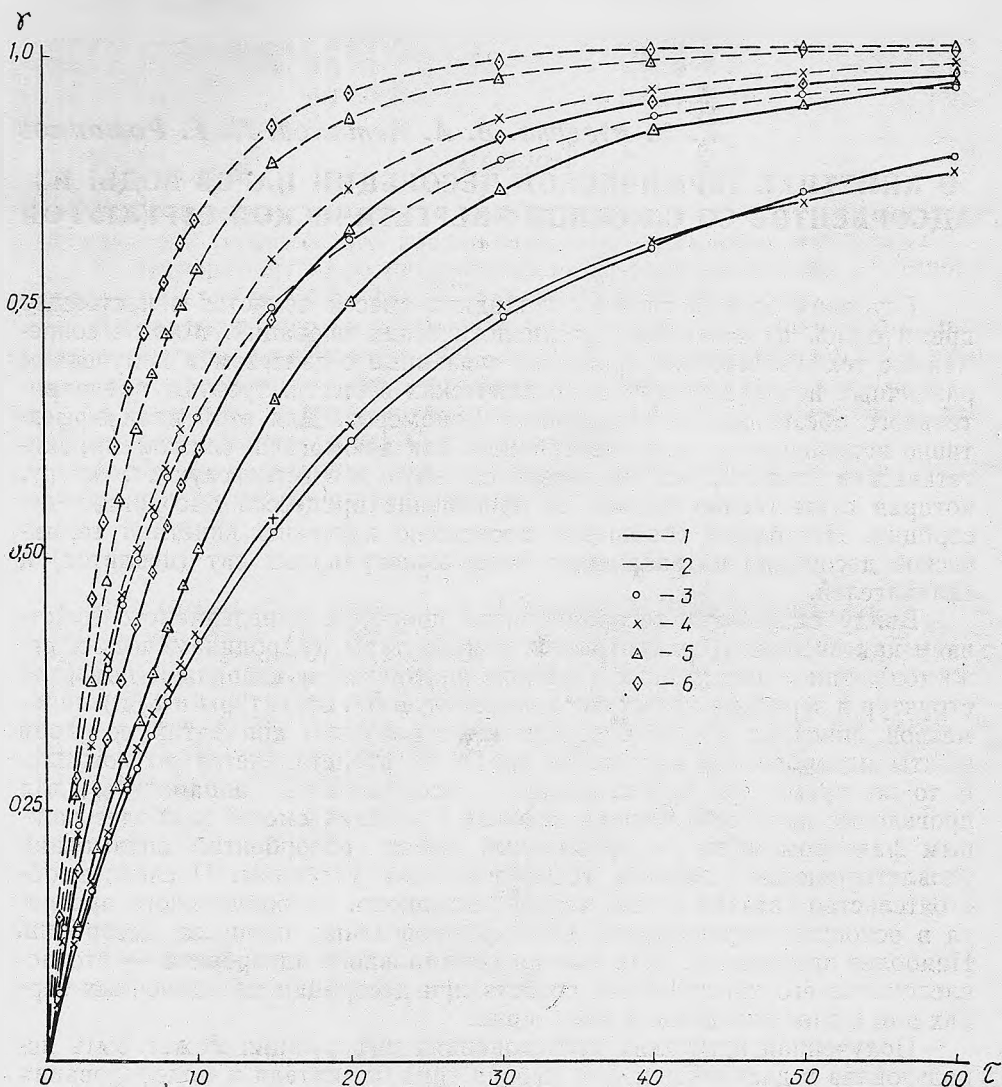


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции паров воды из цеолита NaX без св. при различных температурах:

1 — фракция $\approx 5,2-5,4$ мм; 2 — фракция $\approx 1,0-1,2$ мм; 3-6 — 60, 80, 120°C соответственно.

нах, равна $E_1=9600$ кал/моль, а для дисперсионного взаимодействия — только $E_2=36$ кал/моль. Такое различие в энергиях сорбции должно сказаться и при проведении десорбции паров воды из цеолитов. Оцененное значение числа доступных для адсорбции катионов в цеолитах NaA, NaX, и CaA составляет примерно 3 ммоль/г. Принимая во внимание тот факт, что локализация катионов происходит одной молекулой H_2O , замечаем, что количество специфически адсорбированной воды будет составлять около 5 вес.%. Общий объем адсорбционного пространства этих цеолитов в пересчете на гранулы со связующим изменяется от 0,2 до 0,3 см³/г и соответственно предельная адсорбция — от 20 до 30 вес.%. Следовательно, в цеолитах имеется два вида адсорби-

рованной воды, существенно отличающиеся друг от друга по энергии их связи с адсорбентом. Первый вид отвечает специфически адсорбированной воде на катионах, второй — за счет дисперсионных сил.

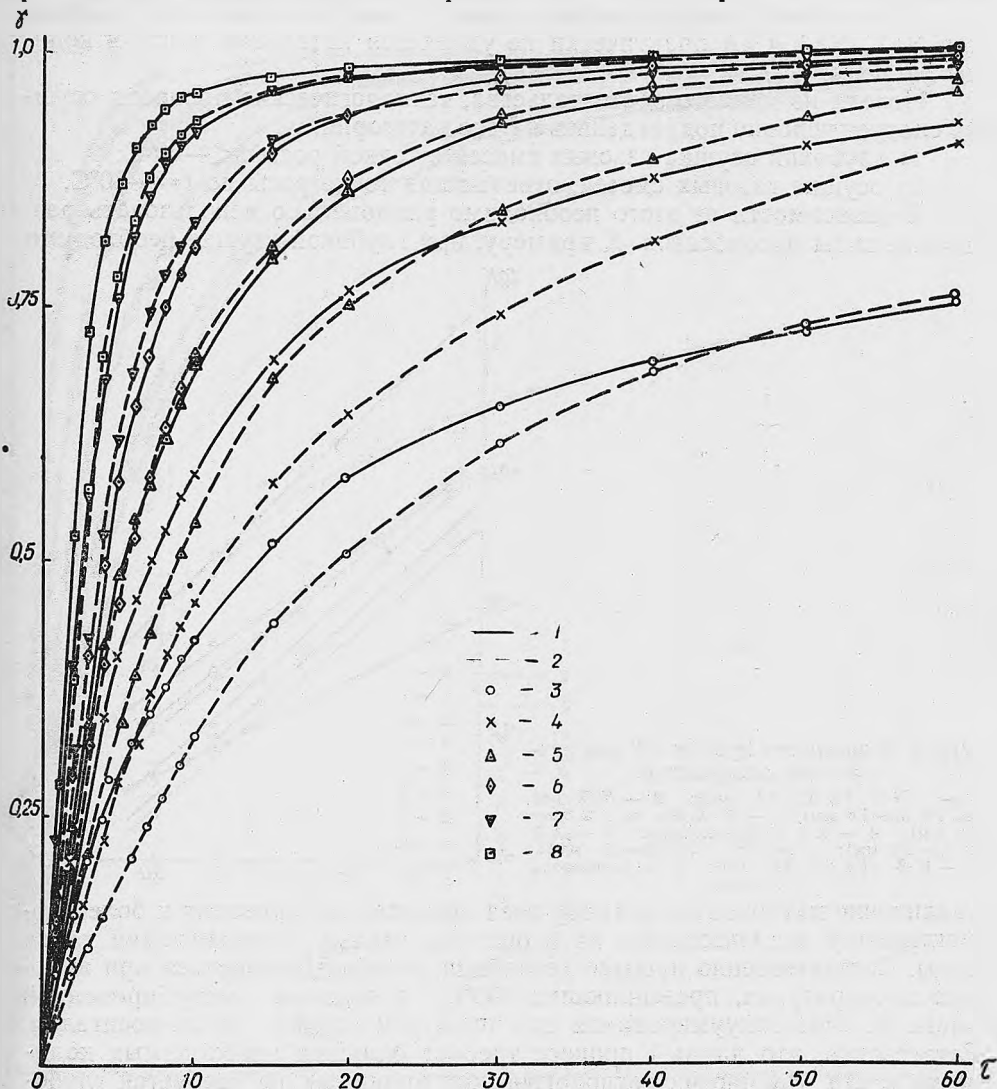


Рис. 2. Кинетические кривые десорбции паров воды из цеолита F-9 «Линде» при различных температурах:

1 — фракция \varnothing 2,0—2,2 мм; 2 — фракция \varnothing 3,8—4,2 мм; 3—8 — 60, 80, 100, 120, 160 и 200°C соответственно.

Известно, что время задержки τ молекул в адсорбированном состоянии зависит от теплоты сорбции Q и определяется соотношением

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{Q}{Rt} \right], \quad (1)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ сек — период колебания атомов кристаллической решетки.

Переходя к рассмотрению десорбции паров воды, можно полагать, что имеются две сдвинутые по фазе кинетические области. Первая область отвечает легко удерживаемой дисперсионной влаге, удаляемой при относительно низких температурах, а вторая — специфически ад-

сорбированной влаге, десорбция которой происходит при высоких температурах. В работе [1] нами экспериментально было обосновано это предположение. В частности, при $t < 140^\circ\text{C}$ независимо от условий проведения десорбции (вакуумная или в присутствии газа-носителя) с цеолитов NaX, NaA, CaA практически не удаляется катионная влага в количестве 5 вес. %.

Исходя из данного обстоятельства, технологические процессы осушки следует условно подразделить на две категории:

- 1) глубокая осушка газовых смесей с точкой росы $t < -60^\circ\text{C}$;
- 2) осушка газовых смесей, отвечающая точке росы до $t = -30^\circ\text{C}$.

В зависимости от этого необходимо рационально использовать различные виды адсорбентов. К примеру, при глубокой осушке необходимо

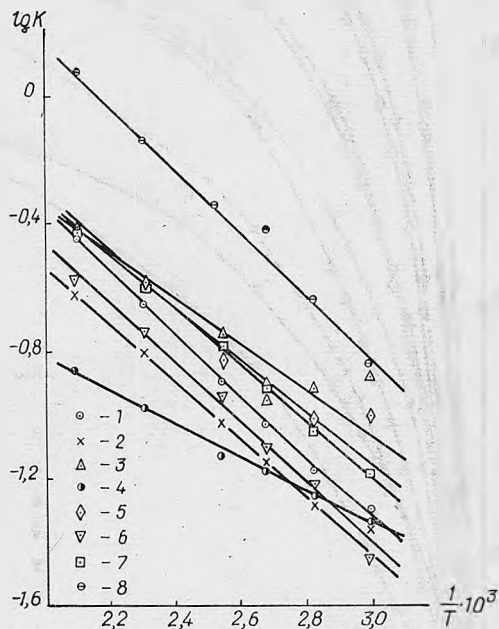


Рис. 3. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для различных адсорбентов:

1 — NaY (Ø 5,2—5,4 мм); 2 — NaX без св. (Ø 2,5—3,0 мм); 3 — NaX без св. (Ø 2,5—3,0 мм); 4 — A-3 (Ø 4,6—5,4 мм); 5 — A-3 (Ø 1,9—2,3 мм); 6 — F-9 (Ø 3,8—4,2 мм); 7 — F-9 (Ø 2,0—2,2 мм); 8 — силикагель (Ø 1 мм).

увеличение катионов на единицу веса цеолита, что приводит к более эффективному использованию их в области малых концентраций паров воды. Соответственно процесс десорбции должен проводиться при высоких температурах, превышающих 300°C , с отводом десорбированной влаги за счет вакуумирования или продувки сухим газом-носителем. Естественно, что данный процесс требует больших необходимых количеств тепла. Во многих технологических процессах не требуется глубокой осушки (осушка природного газа, предварительная осушка воздуха при его разделении и т. д.). В данных случаях проведение высокотемпературной десорбции нерационально, так как полную регенерацию адсорбента можно осуществить при умеренных температурах $140\text{—}160^\circ\text{C}$. Однако из последнего обстоятельства вытекает, что наличие катионов приводит к определенному балласту недесорбированной воды, и, следовательно, наличие активных центров снижает эффективность процесса в целом. Кроме того, экспериментальные исследования показывают, что присутствие адсорбированных молекул воды на катионах снижает кинетику десорбции в целом.

Кинетика термической десорбции из различных форм цеолитов изучалась в слое толщиной в одно зерно при продувке газом-носителем (воздухом) со скоростью более $0,5$ м/сек. Последнее осуществлялось с целью уменьшения роли внешней кинетики и перевода процессов во внутридиффузионную область. Температура воздуха изменялась от 60

до 200°C, содержание паров воды в нем поддерживалось 10 г/м³. Как показывают исследования равновесия, при таких условиях исключается десорбция воды, адсорбированной на катионах.

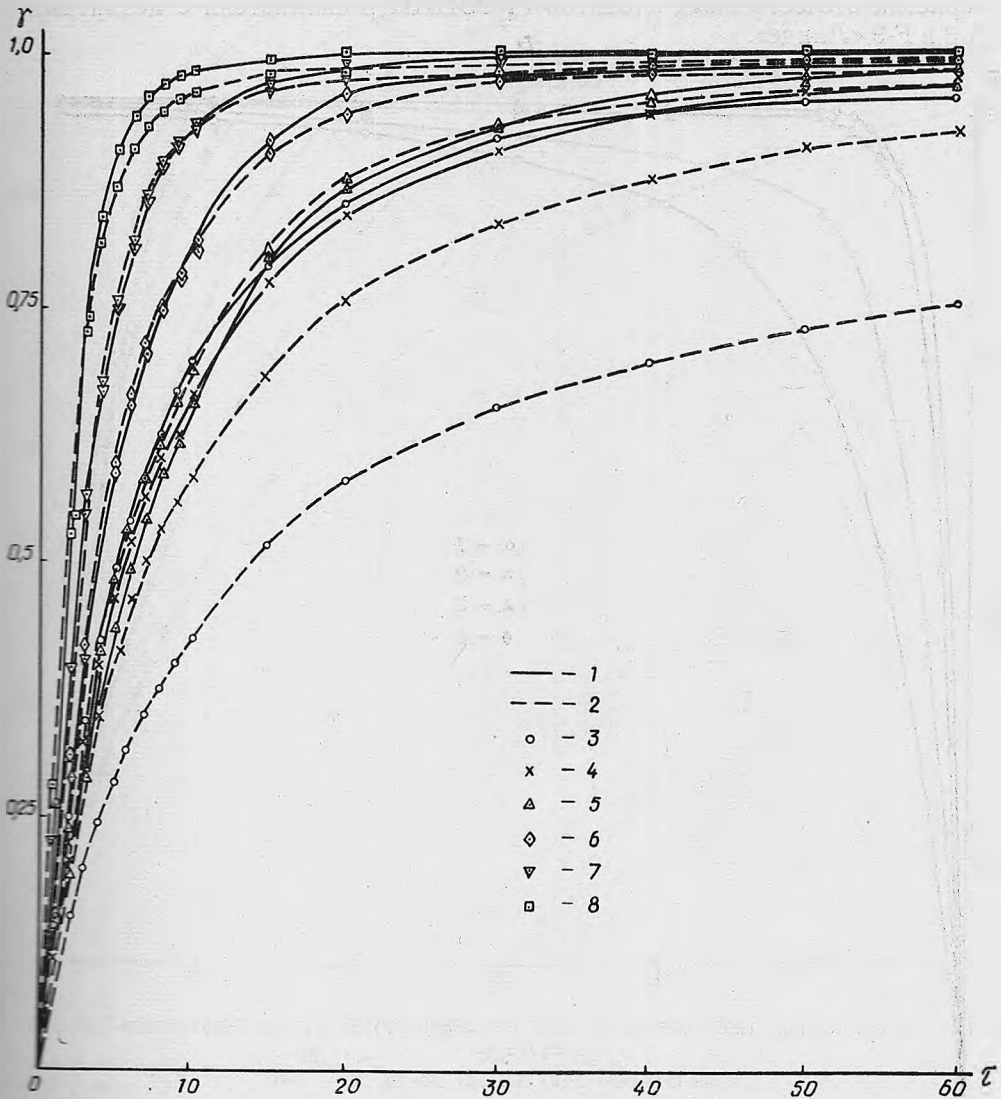


Рис. 4. Кинетические кривые десорбции паров воды из цеолитов при различных температурах:
 1 — NaX без св. (Ø 2,5–3,0 мм); 2 — F-9 «Линде» (Ø 2,0–2,2 мм); 3–6 — 60, 80, 100, 120°C соответственно.

Учитывая это обстоятельство, для расчета кинетики десорбции нами использовано уравнение II периода сушки.

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{a_n - a_p}{a - a_p}, \quad (2)$$

где a_n , a_p и a — начальная, равновесная и текущая абсолютные влажности адсорбента.

Выражая уравнение (2) через относительную величину $\gamma = \frac{a - a_p}{a_n - a_p}$,
 путем несложных преобразований можно показать:

Ранее [1] было показано, что цеолиты без связующего имеют лучшие кинетические свойства при десорбции, чем гранулированные цеолиты со связующим. Ниже приводится сопоставление кинетических характеристик отечественных цеолитов ГРОЗНИИ и силикагеля с цеолитами А-3 и F-9 «Линде».

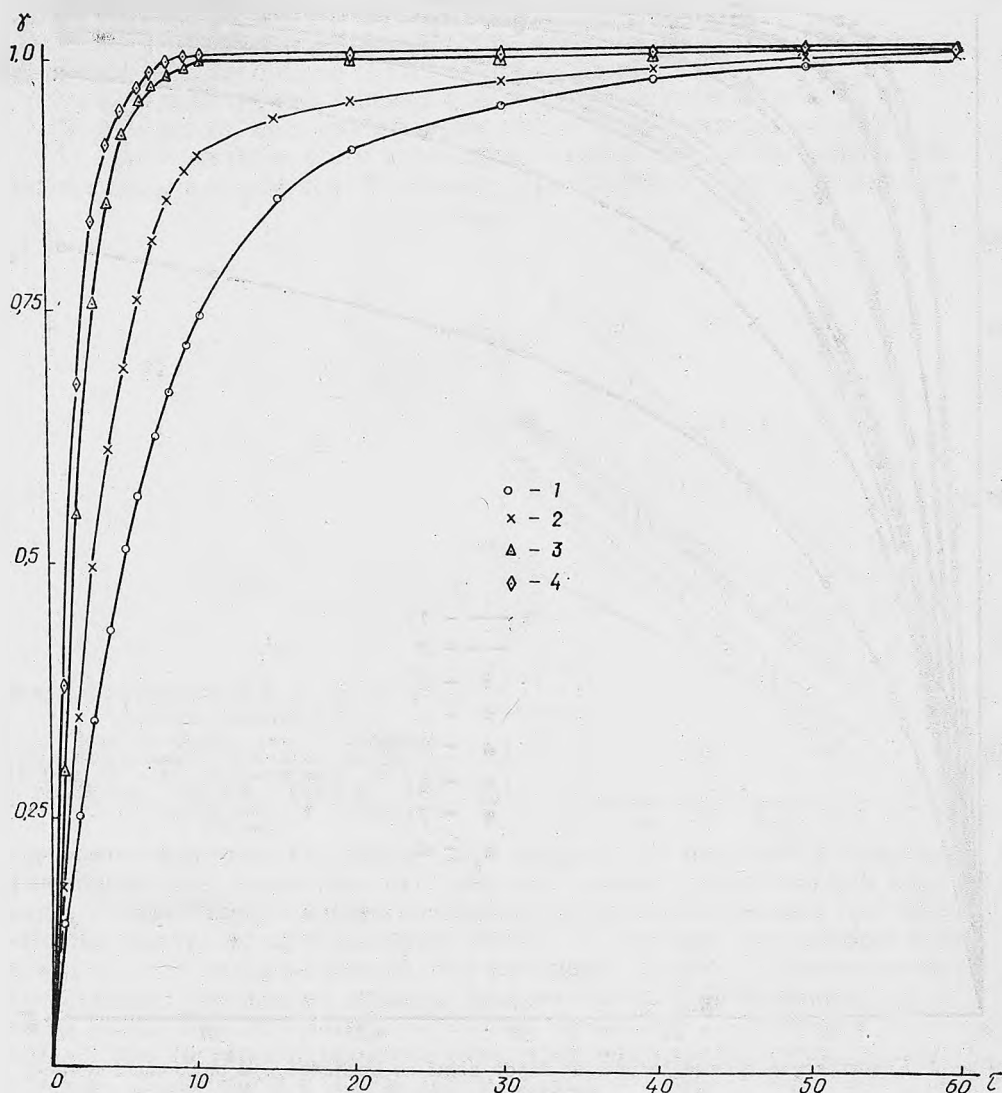


Рис. 5. Кинетические кривые десорбции паров воды из силикагеля при различных температурах:

1-4 — 60, 80, 100 и 120°C соответственно.

$$1 - \gamma = \exp [K\tau]. \quad (3)$$

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые десорбции паров воды из цеолитов NaX без связующего ГРОЗНИИ и F-9 «Линде». Эти рисунки показывают, что с увеличением температуры наблюдается увеличение скоростей относительной десорбции.

В табл. 1 приведены расчетные значения константы K при различных величинах γ . Практическое постоянство константы K в широкой

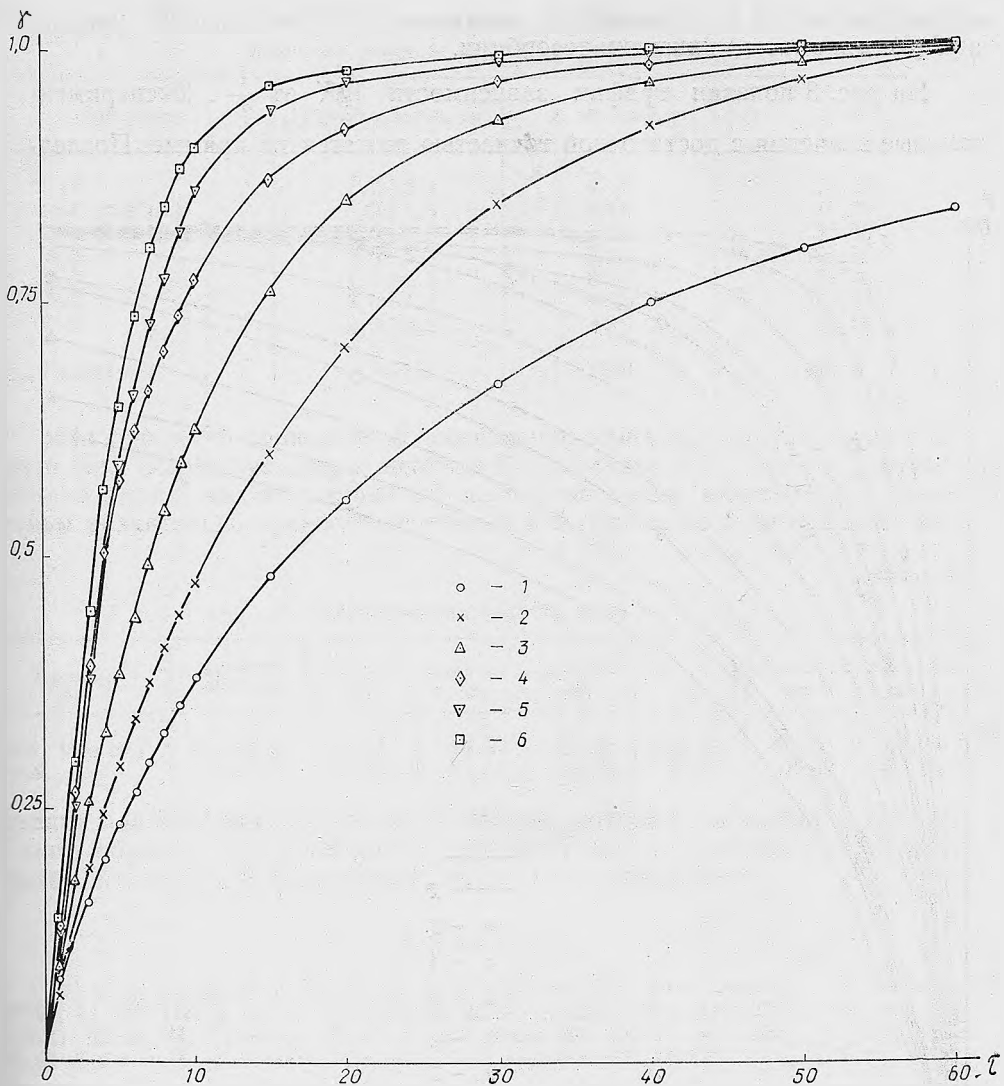


Рис. 6. Кинетические кривые десорбции паров воды из цеолита NaY при различных температурах:

1-6 — 60, 80, 100, 120, 160, 200°C соответственно.

Таблица 1

Величина $K \cdot 10^3$ при 120°C для γ

Адсорбент	Диаметр зерна, мм	Величина $K \cdot 10^3$ при 120°C для γ								
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
NaY	5,2-5,4	118	149	155	165	170	164	153	147	134
NaX (без св.)	5,2-5,4	106	101	99,0	94,5	93,3	93,5	94,4	90,3	90,0
NaX (без св.)	2,5-3,0	172	149	179	177	178	176	174	169	168
A-3	1,9-2,3	152	159	179	170	154	153	143	137	127
A-3	4,6-5,4	70,6	79,5	75,8	75,1	69,2	64,9	62,9	60,0	53,2
F-9	3,8-4,2	118	112	123	128	136	122	119	114	108
F-9	2,0-2,2	192	186	179	176	173	175	174	168	167
Силикагель	0,8-1,2	706	558	476	463	493	508	614	610	606

области значений γ указывает на возможность использования уравнений (3) для расчета кинетики десорбции.

На рис. 3 показан график зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$. Экспериментальные значения с достаточной точностью ложатся на прямые. Послед-

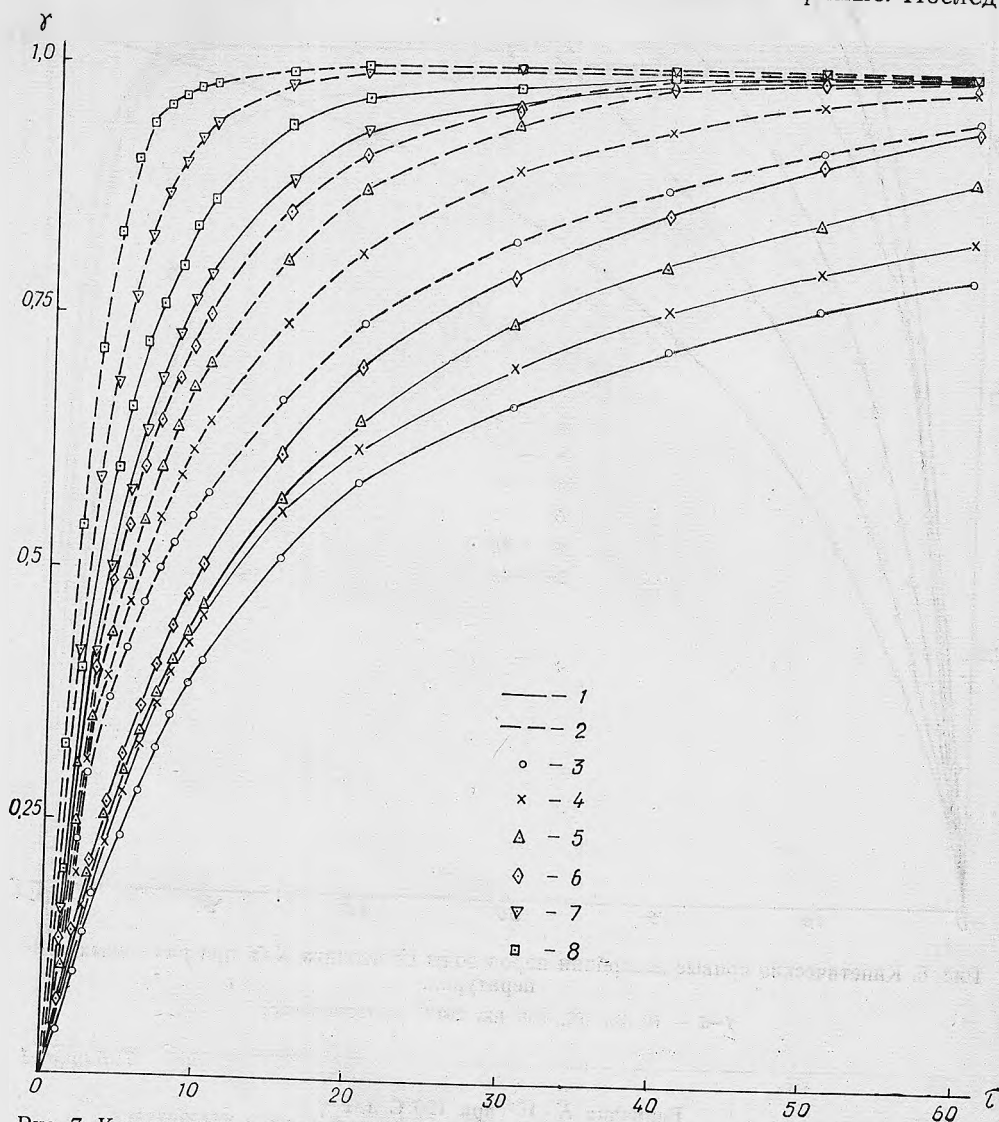


Рис. 7. Кинетические кривые десорбции паров воды из цеолита А-3 при различных температурах: 1 — фракция \varnothing 4,6–5,4 мм; 2 — фракция \varnothing 1,9–2,3 мм; 3–8 — 60, 80, 100, 120, 160, 200°C соответственно.

нее обстоятельство позволяет произвести расчет энергий активации, отвечающих зависимости

$$K = K_0 \exp \left[- \frac{E}{RT} \right], \quad (4)$$

где E — энергия активации, кал/моль.

Значение константы E и K_0 уравнения (4) приведены в табл. 2.

Значения констант E и K_0 уравнения (4)

Адсорбент	Диаметр зерна, мм	E , кал/моль	$K_0 \cdot 10^9$
NaY	5,2÷5,4	4760	73,85
NaX (без св.)	5,2÷5,4	4280	16,30
NaX (без св.)	2,5÷3,0	3130	23,30
A-3	4,6÷5,4	2710	55,80
A-3	1,9÷2,3	3790	21,70
F-9	3,8÷4,2	4400	40,55
F-9	2,0÷2,2	3870	23,15
Силикагель	0,8÷1,2	4600	472,0

На рис. 4—7 приведено сопоставление кинетики десорбции из цеолита NaX без связующего и цеолита F-9 «Линде». Из этого рисунка наглядно видно, что отечественный цеолит по своим кинетическим свойствам значительно превосходит цеолит F-9. Кроме того, этот цеолит об-

Таблица 3

Адсорбционная емкость, г/100 г

Адсорбент	Диаметр зерна, мм	T , °C					
		60	80	100	120	160	200
NaX (без св.)	2,5÷3,0	10,45	16,54	20,90	23,87	27,10	29,05
F=9	2,0÷2,2	8,60	13,55	16,15	17,60	18,65	19,56

ладает большей адсорбционной емкостью, которая приведена в табл. 3. Таким образом, для проведения процессов осушки газовых смесей наиболее оптимально использование цеолитов без связующего.

Литература

- [1] В. Д. Лукин, П. Г. Романков, В. А. Астахов, Л. Б. Новосельская, Г. Т. Юрьева. ЖПХ, 44, 323 (1971). [2] М. М. Дубинин, В. А. Астахов. Изв. АН СССР, сер. хим., 5 (1971). [3] М. М. Дубинин, В. А. Астахов. Изв. АН СССР, сер. хим., 11 (1971). [4] М. М. Дубинин, В. А. Астахов. Изв. АН СССР, сер. хим., 17 (1971).