УДК 541.183+66.074.7

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОГО ВКЛАДА РЕГУЛЯРИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ СЛОЯ АДСОРБЕНТА В СОКРАЩЕНИЕ ГАБАРИТОВ АДСОРБЕРА В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: eifets@tech.chem.msu.ru)

Рассмотрены пять критериев подобия адсорбционной системы: 1)отношение длины адсорбера к ширине фронта, 2)производительность адсорбера, 3)относительная мольная плотность адсорбтива на входе в адсорбер, 4)отношение времени насыщения зерна адсорбтивом к времени пребывания зерна в зоне фронта, 5)критерий Пекле, составленный на основе скорости фильтрации, характерного размера области фильтрации (радиус зерна или полуширина зазора между пластинами) и коэффициента молекулярной диффузии. Значения этих критериев меняются при изменении извилистости решетки транспортных нанопор. В результате несложного математического анализа показано, что объем адсорбера уменьшится в то же число раз, в какое уменьшится извилистость нанопор вследствие регуляризации структуры адсорбента. При этом перепад давления в адсорбере, а следовательно, и энергозатраты останутся прежними.

Основными показателями, характеризующими процесс разделения смеси, являются чистота получаемых продуктов, производительность процесса, затраты энергии на единицу продукции и габариты адсорбера. Важна также эффективность использования объема адсорбента, характеризующая доступность внутренней поверхности зерен адсорбента. Она зависит от структуры транспортной системы пор и расположения адсорбционно-активных частиц (кристаллитов) в объеме зерна. Анализ влияния регуляризации структуры в масштабе зерна адсорбента проведен на модельном примере разделения активного и инертного компонентов в процессе фронтального вытеснения последнего двухкомпонентным газом из адсорбера, заполненного частицами цеолитового адсорбента.

Цеолиты относятся к классу микропористых материалов. Размер пор, образующих регулярную пространственную структуру полостей и "горл" между полостями, ≤ 1 нм [1]. Адсорбция на таких материалах протекает по механизму объемного заполнения, т.е. минуя стадии образования полимолекулярных слоев и капиллярной конденсации [2]. Характерный размер зерен адсорбентов на основе цеолитов типа NaX и CaA, выпускаемых отечественной промышленностью, находится в интервале от долей миллиметра до нескольких миллиметров. Как правило, зерна адсорбента сформированы из кристаллитов цеолита (20–50 нм) и связующего материала, в качестве которого обычно используется каолинитовая или бентонитовая глина в количестве 16–20 весовых частей на 100 весовых частей цеолита. Кристаллиты группируются в кластеры, распределенные в фазе связующего материала случайным образом (рис. 1).

На основании такого представления можно принять, что поры в зерне цеолитового адсорбента формируют иерархическую структуру, состоящую из трех взаимопроникающих подрешеток:

1) внутри каждого кристаллита существует унимодальная регулярная решетка микропор, образованная полостями и связывающими их «горлами» характерного размера $\rho_{mi} \leq 1$ нм;

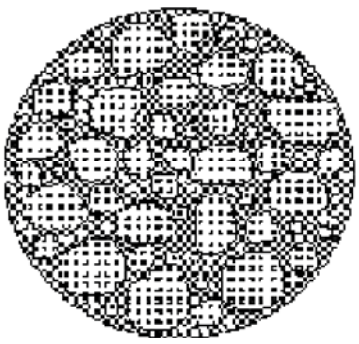


Рис. 1. Схема зерна цеолитового адсорбента. Кластеры кристаллитов (области с неровными границами и белые включения) распределены в среде связующего (серый цвет)

2) внутри кластера, представляющего собой случайную упаковку кристаллитов, существует практически унимодальная решетка нанопор, образованная промежутками между кристаллитами, составляющими данный кластер; характерный размер этих промежутков ρ_n порядка размера отдельного кристаллита, т.е. 20–50 нм;

3) связующий материал пронизан случайной полимодальной решеткой мезопор характерного масштаба ρ_{me} порядка нескольких сотен нанометров, возникающей в процессе отжига подготовленной смеси цеолита со связующим материалом. Имеет место неравенство

$$\rho_{mi} << \rho_n << \rho_{me} .$$

В свою очередь зерна адсорбента формируют случайную решетку каналов (макропор), пронизывающую слой адсорбента. По этой решетке фильтруется разделяемая газовая смесь. Размер каналов порядка размера зерна адсорбента, т.е. значительно превышает размер пор внутри зерна. Поле концентраций адсорбтива при движении газовой смеси через слой подчиняется уравнению конвективной диффузии с коэффициентом продольной дисперсии D. Естественно предположить, что массообмен между фильтрующейся через слой газовой смесью и зернами адсорбента практически никогда не является лимитирующим. Следовательно, эффективность использования адсорбционной емкости всего зерна обусловлена способностью молекул газовой смеси преодолеть диффузионное сопротивление внутри зерна.

В зерне цеолитового адсорбента роль транспортных каналов, обеспечивающих подвод адсорбтива к поверхности кристаллитов, выполняют решетка мезопор связующего материала и решетка нанопор внутри кластеров. Структура этих двух взаимопроникающих решеток формируется случайным образом в процессе приготовления адсорбента и отличается существенной неоднородностью, что отрицательно влияет на селективность процесса разделения газовой смеси. Далее примем, что

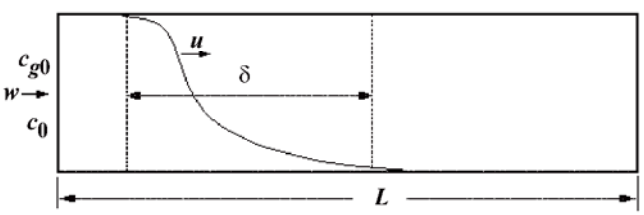


Рис. 2. Схема фронта в адсорбционной системе

1) перенос молекул адсорбтива по решетке мезопор связующего материала протекает по механизму молекулярной диффузии с эффективным коэффициентом молекулярной диффузии D_m;

2) перенос молекул адсорбтива по решетке нанопор внутри кластеров протекает по смешанному диффузионному механизму (молекулярная и Кнудсеновская диффузия) с эффективным коэффициентом диффузии D_n;

3) перенос адсорбируемых компонентов по решетке микропор в объеме кристаллитов, сопровождаемый собственно адсорбцией, протекает по механизму активационной диффузии.

В процессе адсорбции в слое адсорбента формируется тонкая в сравнении с длиной L адсорбера переходная область, в которой мольная концентрация c_g активного компонента в газовом потоке изменяется от значений, близких к нулю, до значений, близких к концентрации активного компонента c_{g0} на входе в адсорбер (рис. 2). Эту область в литературе называют фронтом адсорбции [3]. В случае равновесной сорбции с линейной изотермой получено точное решение задачи о форме фронта [4], из которого следуют соотношения для скорости распространения фронта u, толщины фронта δ, времени пребывания зерна адсорбента в области фронта адсорбции τ_f:

$$u = w/(1 - \varepsilon)k,$$

$$\tau_f = \frac{\delta}{u} = \frac{8(1-\varepsilon)kD}{\alpha w^2},$$

$$\delta = 8D/w\ \alpha. \qquad (1)$$

Здесь ε – объемная плотность пустот в слое адсорбента (порозность слоя), k – константа Генри, $c_s = k\ c_g$ (c_s – мольная плотность активного компонента в фазе адсорбента), w – приведенная скорость газа на входе в адсорбер, $\alpha = c_{g0} / c_0$ (c_0 – мольная плотность газовой смеси на входе в адсорбер). При выводе соотношений (1) использовано естественное неравенство $k/(1 - \varepsilon) >> \varepsilon$. Оно означает, что можно пренебречь массой активного компонента в газовой фазе в сравнении с его массой в фазе адсорбента. Кроме того, при выводе выражения для толщины фронта δ принято для определенности, что на границах фронта относительная плотность c_g/c_{g0} активного компонента равна e^{-4} (~0,018) и $1 - e^{-4}$ (~0,982) соответственно. Параметрами подобия, характеризующими адсорбционную систему, являются

$$A = L/\delta,\ Q = S{\cdot}w,\ \alpha, \qquad (2)$$

где S – площадь поперечного сечения адсорбера.

Макрорегуляризация

Повысить эффективность использования объема слоя адсорбента можно регуляризацией упаковки зерен аналогично тому, как это предлагается делать в [5] для каталитических слоев. Такая регуляризация снижает извилистость газовых каналов и способствует уменьшению продольной дисперсии при фильтрации газа через слой адсорбента, обостряя фронт адсорбции. Например, в качестве примера предельной регуляризации слоя адсорбента рассмотрим планарную упаковку адсорбента в слое, когда "частицами" адсорбента являются параллельно уложенные вдоль оси адсорбера слои бипористого цеолитового сорбента, расположенные на расстоянии $2r$ друг от друга (рис. 3). При фильтрации газового потока по плоским щелевым каналам продольная дисперсия представляется в виде [6]

$$D = D_m + \frac{w^2 r^2}{48\varepsilon^2 D_m}, \qquad (3)$$

где второе слагаемое – Тейлоровская диффузия [7]. Введем критерий Пекле, составленный на основе приведенной скорости фильтрации, полуширины щели и коэффициента молекулярной диффузии

$$Pe = wr / \varepsilon D_m. \qquad (4)$$

Если $Pe \ll 1$, что происходит при уменьшении расстояния между пластинами адсорбента, то вторым слагаемым в уравнении (3) следует пренебречь, следовательно, вклад в продольную дисперсию вносит только молекулярная диффузия. Сравним время пребывания элемента пластины адсорбента в зоне адсорбции τ_f со временем насыщения τ_s частицы адсорбатом. Если принять, что лимитирующей стадией является доставка молекул адсорбтива к внешней поверхности цеолитовых кристаллитов по нанопорам внутри кластеров, то можно показать, что $\tau_s = kr_s^2 / D_n$, где D_n – коэффициент диффузии в нанопорах, r_s – характерный размер кластеров, причем из общих соображений следует $r_s \ll r$. Составим соотношение

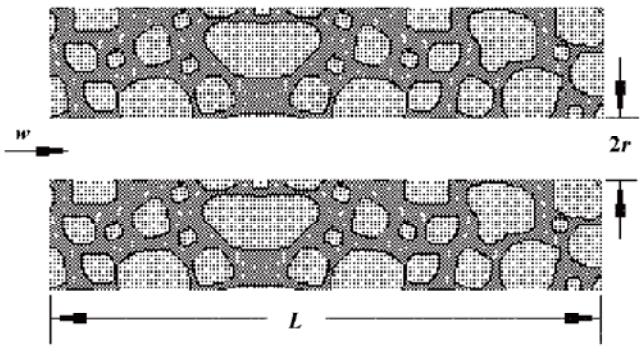


Рис. 3. Схема макрорегулярной (планарной) упаковки слоев адсорбента в адсорбере. Газ фильтруется между пластинами в режиме Пуазейля

$$\frac{\tau_s}{\tau_f} = \frac{\alpha r^2 w^2}{8(1-\varepsilon)D_n D_m}. \qquad (5)$$

Это соотношение наряду с критерием Пекле (4) также необходимо включить в число параметров подобия (2). Если используется равновесная модель адсорбции, необходимо, чтобы выполнялось сильное неравенство $\tau_s/\tau_f \ll 1$, т.е. чтобы за время нахождения кластеров в зоне фронта адсорбционное равновесие успевало установиться.

Микрорегуляризация

Повысить эффективность использования объема зерна адсорбента можно регуляризацией системы нанопор, добиваясь путем направленного синтеза получения решетки нанопор с минимальной дисперсностью распределения поровых каналов по размерам. Предположим, что кристаллиты, ранее распределенные хаотичным образом, теперь формируют правильную регулярную структуру (рис. 4) в объеме частицы сорбента. При этом извилистость решетки нанопор существенно уменьшится и коэффициент диффузии в нанопорах D_n увеличится в β раз (в литературе имеются данные, показывающие, что фактор извилистости меняется в интервале $1{,}5 \le \beta \approx 3$ [6]).

Для сохранения равенства (5) необходимо, чтобы с изменением извилистости скорость изменялась как $w \to w\sqrt{\beta}$. Из соотношений (1) следует, что в этом случае толщина фронта адсорбции должна изменяться как $\delta \to \delta/\sqrt{\beta}$. Далее, для сохранения величины критерия A (2) необходимо, чтобы длина слоя изменялась как $L \to L/\sqrt{\beta}$, а для сохранения величины критерия Q (2) необходимо, чтобы сечение слоя изменялось как $S \to S/\sqrt{\beta}$. Таким образом, объем адсорбера должен измениться как $SL \to SL/\beta$, т.е. уменьшиться в β раз при регуляризации решетки нанопор. Поскольку в щелевом зазоре между пластинами адсорбента реализуется течение Пуазейля, при котором перепад давления на длине L равен $\Delta p \approx wL/r^2$, то если шаг r упаковки частиц адсорбента фиксирован, перепад давления оказывается неизменным.

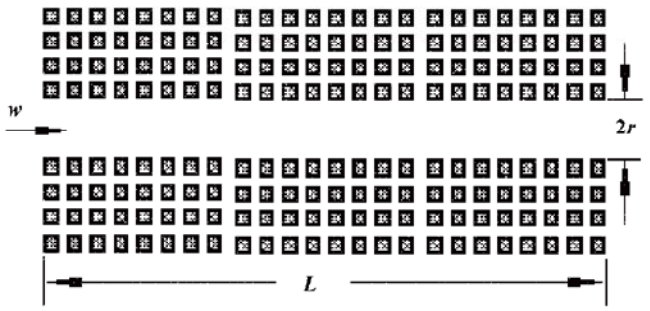


Рис. 4. Схема макро- и микрорегулярной упаковки адсорбента в слое. Квадратики – кристаллиты цеолитовой фазы, промежутки между квадратиками – транспортная решетка нанопор. Газ фильтруется между пластинами в режиме Пуазейля

Выводы

Рассмотрены пять критериев подобия адсорбционной системы, характеризующих качество продуктов и производительность адсорбера: 1) отношение длины адсорбера к ширине фронта, 2) производительность адсорбера, 3) мольная доля адсорбтива на входе в адсорбер, 4) отношение времени насыщения зерна адсорбтивом к времени пребывания зерна в зоне фронта, 5) критерий Пекле, составленный на основе скорости фильтрации, характерного размера области фильтрации (радиус зерна или зазор между пластинами) и коэффициента молекулярной диффузии. Оказалось, что значения этих критериев в определенной степени меняются при изменении извилистости транспортных нанопор. Если при синтезе адсорбента добиться полной регуляризации решетки транспортных нанопор, то коэффициент диффузии адсорбтива в нанопорах увеличится примерно вдвое. Но при этом необходимо сохранить прежние значения всех пяти критериев подобия адсорбционной системы, т.е. обеспечить сохранение качества получаемых продуктов разделения и производительность адсорбера. В результате несложного математического анализа показано, что объем адсорбера уменьшится в то же число раз, в какое уменьшится извилистость системы нанопор вследствие регуляризации распределения нанокристаллитов адсорбента. При этом перепад давления в адсорбере, а следовательно, и энергозатраты останутся прежними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М., 1976.
2. *Поляков Н.С., Петухова Г.А.* // Росс. хим. журн. 1995. **39.** С. 7.
3. *Шай Г.* Теоретические основы хроматографии газов. М., 1963.
4. *Макеев Е.А., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47.** С. 318.
5. *Воскресенский Н.М., Бельнов В.К., Сердюков С.И., Сафонов М.С.* // ТОХТ. 2002. **36.** С. 184.
6. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. М., 1982.
7. *Taylor G.I.* // Proc.Roy.Soc.London. 1953. **A219**. P.186.

Поступила в редакцию 02.04.07.

ESTIMATION OF POTENTIAL CONTRIBUTION OF THE BED STRUCTURE REGULARIZATION INTO THE ADSORBER DOWNSIZING IN THE PROCESSES OF ADSORPTIVE GAS FRACTIONATION

V.L. Zelenko and L.I. Heiftes

(Division of Chemical Technology and New Materials; e-mail: heifets@tech.chem.msu.ru)

Five similarity criteria of the adsorber have been formulated: 1) ratio of the adsorber length to thickness of the front, 2) the adsorber productivity, 3) the adsorbate relative molar density at the adsorber inlet, 4) ratio of the time of a grain saturation with the adsorbate to the grain residence time in the front zone, 5) Peclet number composed on the basis of the filtration rate, the specific size of the filtration area (grain radius or plate semi-gap) and molecular diffusion coefficient. These criteria values vary to a certain extent under modification of the nanopore mesh tortuosity. The result of a not complicated mathematical analysis has shown that the adsorber volume decreases in proportion to the decrease of the nanopore tortuosity in consequence of the adsorbent bed structure regularization. Thus, the pressure drop within the adsorber, and, hence, the power inputs remain unchanged.