

Идентификация процесса адсорбционной очистки газовых смесей

Байрамова А. С.

Байрамова Айгюн Сеймур кызы / Bayramova Aygun Seymur qizi - докторант, инженер, кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: в адсорбционных процессах широко используются синтетические цеолиты, которые обеспечивают высокую селективность по отношению к полярным ненасыщенным соединениям. Так, например, сероводород, двуокись углерода, вода, меркаптаны лучше адсорбируются из смеси твердыми поглотителями.

Ключевые слова: газовые смеси, адсорбция, синтетические цеолиты, тонкая очистка, модель, коэффициенты диффузии.

Достоинством адсорбционного метода в неподвижном слое адсорбента является тонкая очистка газовых смесей и природного газа. Продуктами адсорбционного процесса в неподвижном слое адсорбента являются очищенный от всех нежелательных компонентов природный газ и чистая сера. В этом процессе потеря газа практически отсутствует. В связи с этим применение синтетических цеолитов типа NaX позволит производить тонкую очистку природного газа и газовых смесей при больших линейных скоростях газа в зоне адсорбции.

Следовательно, применение синтетических цеолитов типа NaX также позволяет достаточно сократить размеры промышленных адсорберов и в частности высоту работающего слоя адсорбента. С целью выбора оптимального адсорбента для тонкой очистки природного газа от нежелательных компонентов были исследованы синтетические цеолиты CaA, NaA, NaX и NaY. И был сделан вывод, что среди исследуемых цеолитов наиболее устойчивым в кислых средах является цеолит NaY, а по разрушаемости более эффективным является цеолит NaX. Полная адсорбционная емкость синтетического цеолита NaX при 25⁰C составляет по H₂S - 172 г/л.

Разработана математическая модель адсорбционной очистки природных газов. Определены конструктивные параметры процесса.

Выяснено и определено, что существенным недостатком адсорбентов является снижение их активности в процессе сорбции, особенно при очистке многокомпонентных смесей.

Существенное влияние на процесс адсорбции оказывает скорость природного газа через слой адсорбента, определяющаяся перепадом давления слоя и другими условиями, необходимыми для интенсивного массообмена.

Исследованы коэффициенты диффузии D_i при различных значениях высоты слоя адсорбента. С увеличением высоты слоя адсорбента значение коэффициента диффузии D_i существенно возрастает.

По высоте адсорбера изменяются также значения технологических параметров адсорбционной тонкой очистки природных газов, определяющих оптимальный режим процесса. Поэтому необходимо учитывать коэффициент диффузии при компьютерном моделировании промышленных адсорберов тонкой очистки природных газов.

1. Введение

Как известно, представители 195 стран поддержали новое рамочное климатическое соглашение ООН, которое закрепляет основные принципы и архитектуру глобальных действий на период с 2020 года. Правила выполнения соглашения предстоит разработать в течение нескольких лет.

Это начало нового этапа глобальных действий по выбросам парниковых газов и адаптации к изменениям климата. Климатическое соглашение ООН требует в промышленных предприятиях внедрения, в первую очередь необходима отчетность о выбросах парниковых газов и стимулирующее внедрение наилучших доступных технологий [1].

В свете сказанного особую роль играет очистка природных газов, в частности адсорбционных процессов в неподвижном слое адсорбента. Высота работающего слоя является важным показателем адсорбционного процесса, определяющим степень обработки емкости слоя адсорбента. Увеличение скорости потока, исходной концентрации адсорбтива, температуры процесса и диаметра зерна сопровождается возрастанием высоты работающего слоя [18].

Высота слоя адсорбента лимитируется прочностью гранул и сопротивлением слоя адсорбента [19].

Увеличение высоты слоя адсорбента улучшает показатели установки. Однако при увеличении высоты слоя адсорбента более 10 м, растет гидравлическое сопротивление.

Данная статья посвящена математическому моделированию адсорбционной очистки природных газов.

Для очистки природного газа применяется более 20 процессов. Среди этих процессов особую актуальность приобретает поглощение H₂S, CO₂ и NO_x адсорбентами, основанное на физической адсорбции.

Довольно много научно-практических работ за рубежом посвящено адсорбции цеолитов, отдельно взятых из нижеуказанных компонентов H₂S, CO₂ и NO_x /4-10/. Однако, данные о поглощении H₂S, CO₂ и NO_x из природного газа в виде примесей в научно-практической литературе отсутствуют.

Так, например работа /4/ посвящена только адсорбции H_2S . Проведены экспериментальные исследования адсорбции H_2S и получены изотермы адсорбции H_2S . Также исследованы кинетические закономерности процесса адсорбции при различных температурах и давлениях.

В работе /5/ изучен процесс адсорбции в примесях N_2 ; CO ; CO_2 ; NO ; Zeolite A (mordenite). Определены также изотермы адсорбции примесей отдельно.

Научная работа /6/ посвящена короткоцикловой изменяющейся при давлениях адсорбции CO_2 . Приведены различные технологические схемы процесса адсорбции CO_2 . Применены программы Pro (II) Aspenplus и Hysys.

Исследовательская работа /7/ посвящена 3-мерному компьютерному моделированию (CFD) NO_x . Разработана также математическая модель газофазной адсорбции NO_x .

В работе /8/ рассмотрена адсорбция CO_2 и N_2 на цеолитах ZSM-5 и 13X. Проведены экспериментальные работы бинарных смесей-газов CO_2 и N_2 . Представлены также математические модели бинарных смесей CO_2 и N_2 . Получены экспериментальные изотермы адсорбции CO_2 и N_2 . Определены термодинамические свойства адсорбционных свойств адсорбентов ZSM-5 и 13X.

В работе /9/ изучена адсорбция CO_2 на адсорбенте MCM-41 при высоких давлениях и различных температурах. Определены изотермы адсорбции-десорбции на адсорбенте MCM-41 при различных давлениях, и распределение размеров пор адсорбента MCM-41.

В научной работе /10/ проведен обзор по моделированию процесса адсорбции CO_2 в неподвижном слое адсорбента и изучены различные аспекты адсорбции CO_2 .

В работе /11/ рассмотрена проблема утилизации сернистых соединений попутного газа и природного газа небольших месторождений. Проведены расчеты, показывающие, что месторождения с добычей газа более 30-40 млн. m^3 /год оказываются эффективными при любом из перечисленных методов утилизации газа.

2. Методика

Как известно, в настоящее время важное промышленное значение приобретают синтетические цеолиты. Синтетические цеолиты используются для очистки многих компонентов. Исследуемый природный газ пропускают через слой синтетического цеолита со скоростью, определяющей гидравлическим сопротивлением слоя и другими условиями, необходимыми для массообмена между газовым потоком и цеолитом. Слой адсорбента (цеолита) постепенно насыщается нежелательными компонентами. После полного насыщения его переключают на регенерационный режим непосредственно в адсорбере. Стадия регенерации адсорбента в адсорбере производится путем нагрева и отдувки продувочным газом (рис. 1).

Следует отметить, что природа адсорбционных сил, удерживающих молекулы на поверхности адсорбента, до сих пор полностью не выяснена [1-3, 12-14].

Согласно теории Ленгмюра механизм адсорбции равновесного количества вещества, адсорбированного из газового потока, увеличивается с повышением давления газа [1]. Достоинством адсорбционных методов является высокая адсорбционная способность синтетических цеолитов при низких парциальных давлениях извлекать различные нежелательные компоненты.

В результате становится возможным при относительно малом количестве цеолита обрабатывать огромные объемы природных газов и достигать при этом высокой степени очистки H_2S , CO_2 и NO_x .

Синтетические цеолиты отличаются от других адсорбентов, главным образом, способностью избирательно адсорбировать молекулы малых размеров и осуществлять адсорбционное разделение некоторых сложных смесей, которые с достаточной эффективностью не могут быть разделены другими известными методами.

Эти адсорбенты проявляют высокое сродство к полярным и ненасыщенным соединениям, которые поглощаются ими из смесей с другими веществами. Высокая адсорбционная способность синтетических цеолитов открывает широкие возможности для разнообразного использования этих адсорбентов в различных отраслях промышленности.

2.1. Синтетические цеолиты

В настоящее время приняты системы наименований синтетических цеолитов с катионообменными формами и типами структур, т.е. NaA, CaA, NaX, CaX, Na и т.д.

Многочисленными исследованиями показано, что цеолиты типа A образуются в результате кристаллизации, отвечающей по составу формуле $0,90-0,95 Na_2O \cdot Al_2O_3, 1,9-2,0 SiO_2$, а цеолиты типа X - $0,90-0,95 Na_2O \cdot Al_2O_3, 2,3-2,5 SiO_2$.

Цеолиты NaX, CaX могут применяться для адсорбции тех веществ, которые имеют размеры молекул больше, чем 5\AA .

Наиболее практическое значение приобретают синтетические цеолиты типов A и X. Характерной особенностью их является наличие больших полостей (пустот) между элементами, образующими кристаллическую решетку. Внутри элементов имеются малые полости.

Диаметры больших полостей цеолитов A и X равны соответственно $11,4$ и $11,6\text{\AA}$. Различие между ними заключается в размерах окон, ведущих в большие полости. Большие полости цеолитов типа A соединяются восьмичленными кислородными окнами диаметром $4,2\text{\AA}$, а большие и малые - шестичленными кислородными окнами диаметром $2,5\text{\AA}$. В большие полости цеолитов X ведут окна диаметром 9\AA . На размер окон влияют заряд и радиус катионов, располагающихся в полостях. Молекулярно-ситовое действие цеолитов основано на соотношении размеров молекул и окон. Молекулы, размер которых меньше размеров

окон, проникают в полости кристаллической структуры и адсорбируются цеолитом. Размеры окон цеолитов можно охарактеризовать эффективными диаметрами, соответствующими предельным критическим диаметрам молекул, еще способных проникать в большие полости.

Размер кристаллов синтетических цеолитов измеряется в микронах, поэтому в практических условиях цеолиты применяют в гранулированном виде с добавкой различных связующих веществ. В таком виде цеолит приобретает вторичную пористую структуру. Следует указать, что связующие добавки иногда могут проявлять себя как катализаторы побочных процессов при адсорбции, например, полимеризации некоторых углеводородов.

При температуре 100°C (давление 10 мм рт.ст.) адсорбционная способность цеолитов по воде достигает 14,5 г/100 г, в то время как адсорбционная способность других адсорбентов при этой температуре практически равна нулю. Применение цеолитов позволяет осушить природный газ до точки росы минус 73°C и ниже и имеет по сравнению с силикагелем и алюмогелем такие преимущества, как сопротивление потоку в адсорбере, устойчивость к загрязнению потока углеводородами, благодаря тому, что они в обычных условиях практически не адсорбируются в пористой структуре цеолита NaX.

Промышленный опыт показал, что после многоциклового работы цеолит сохраняет высокую адсорбционную емкость.

Ввиду того, что энергия взаимодействия между молекулами воды и катионированной поверхностью цеолитов (исследовались цеолиты NaA, CaX и NaX) больше, чем энергия взаимодействия между молекулами воды и углеводородами, адсорбция воды цеолитами при комнатной температуре значительная, а довольно быстрое установление равновесия свидетельствует о большой скорости диффузии воды в порах кристаллов цеолитов.

Большой интерес представляет применение цеолитов для очистки природного газа от сернистых соединений. Промышленный опыт очистки природных и других углеводородных газов от сероводорода освещен в работах [5-11].

В случае применения молекулярных сит процесс сероочистки нередко совмещают с глубокой осушкой газов. При этом адсорбционная емкость цеолитов типа А составляет около 7% (от массы адсорбента) по сероводороду и около 10% по водяному пару.

Процесс с использованием цеолитов для очистки природного газа от сероводорода имеет определенные экономические преимущества по сравнению с другими процессами в следующих случаях:

- при отношении $\frac{CO_2}{H_2S} > 3$;
- при достаточно большой производительности установки;
- при рациональном использовании газов регенерации цеолита;
- при необходимости одновременной глубокой осушки газа, наряду с его тонкой очисткой от всех соединений серы (H₂S, COS, CS₂, RSH).

Адсорбционное разделение цеолитами основано на ситовом действии последних, либо относительно более высокой адсорбируемости веществ с полярными легко поляризуемыми молекулами, либо на совместном действии обоих факторов.

Цеолиты успешно применяются также для разделения систем этан-этилен, пропан-пропилен, этилен-ацетилен и с их помощью может быть решена задача выделения нормальных парафинов из их смесей с ароматическими, циклическими и изопарафиновыми углеводородами.

Вышеуказанные примеры позволяют считать, что синтетические цеолиты CaA, NaA, CaX и NaX являются перспективными адсорбентами и найдут широкое промышленное применение в газовой, нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности с целью извлечения из различных материальных потоков влаги, сернистых соединений, а также для переработки трудноразделяемых смесей с получением продуктов высокой степени чистоты.

Одним из важных физических свойства цеолитов является содержание в нем цеолитовой воды.

Состояние воды в гидратированных кристаллах цеолитов изменяется в широких пределах от близкого к состоянию свободной жидкости до кластеров или отдельных молекул, координированных с катионами и кислородом каркаса. Это в значительной степени зависит от величины удельного объема и размеров полостей.

Внутрикристаллический объем цеолитов, заполняемый водой, может составлять до 50% объема кристалла. После дегидратации цеолита, если он стабилен, указанный свободный объем может заполняться молекулами других веществ, что определяет одно из важных свойства цеолитов вообще.

Адсорбционная емкость цеолита зависит от удельного объема, определяемого количеством воды, содержащейся в полостях кристаллов.

3. Результаты и обсуждения

Организация непрерывных процессов тонкой очистки природных газов на цеолитах связана также с конструктивными и технологическими трудностями.

Нами разработан совершенно новый подход для тонкой очистки природных газов на синтетических цеолитах. Выяснено и определено, что существенным недостатком адсорбентов является снижение их активности в процессе сорбции, особенно при очистке многокомпонентных смесей. Следовательно, для адсорбции природных газов в нашем примере основную роль играют размер пор (также гранул), высота

работающего слоя, количество цеолитного адсорбента, температурный режим стадии адсорбции и регенерации. Существенное влияние на процесс адсорбции оказывает скорость природного газа через слой адсорбента, определяющаяся перепадом давления слоя и другими условиями необходимыми для интенсивного массообмена. Нами определены оптимальное значение перепада давления в слое адсорбента. Оптимальное значение перепада давления Δp , гарантирующего полное поглощение H_2S , CO_2 и NO_x изменяется в пределах $17,64kPa \div 19,81kPa$.

В связи с этим нами проведен ряд экспериментальных исследований по адсорбции H_2S , CO_2 и NO_x из природного газа на синтетических цеолитах. В результате получены изотермы и кинетика адсорбции (6-8) природного газа. Определены также конструктивные и технологические параметры процесса. Изотермы адсорбции соответствуют типу Лэнгмюровской изотермы.

При движении смеси веществ через адсорбер, заполненный адсорбентом, образуются фронты концентрации каждого компонента смеси. Разделение веществ осуществляется за счет различия во времени удерживании молекул смеси в неподвижной фазе. Характер движения и размывания фронтов зависит от изотермы адсорбции и от факторов неидеальности процесса, т.е.: от конечной скорости установления равновесия между веществом в подвижной и неподвижной фазе (кинетическое торможение). Расчет по модели [16,17] с использованием экспериментальной изотермы адсорбции и кинетики на синтетическом цеолите NaA показал, что высота слоя адсорбента 5,37 м, диаметр адсорбера 3,69м, работающего слоя адсорбента 142 см гарантируют полное поглощение H_2S , CO_2 и NO_x . На рис.9. показана а - кривая распределения поглощенного вещества по высоте слоя адсорбента; в - выходная кривая тонкой очистки H_2S от природных газов.

На основе экспериментальных данных и теоретических предпосылок нами разработана математическая модель адсорбционной очистки природных газов.

Математическая модель процесса тонкой очистки природных газов включает в себя следующие уравнения: массообмена адсорбируемого вещества

$$\frac{\partial C_i(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 k(C_i) \frac{\partial C_i(r, \tau)}{\partial r} \right] \quad i = 1, 3 \quad (1)$$

теплообмена адсорбируемого вещества

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{Ca} \cdot \frac{1}{r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \alpha_a (T - \theta) + q \frac{\partial C_i}{\partial \tau} \quad (2)$$

кинетики адсорбции

$$\frac{1}{D_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a_i}{\partial r} \right) \quad (3)$$

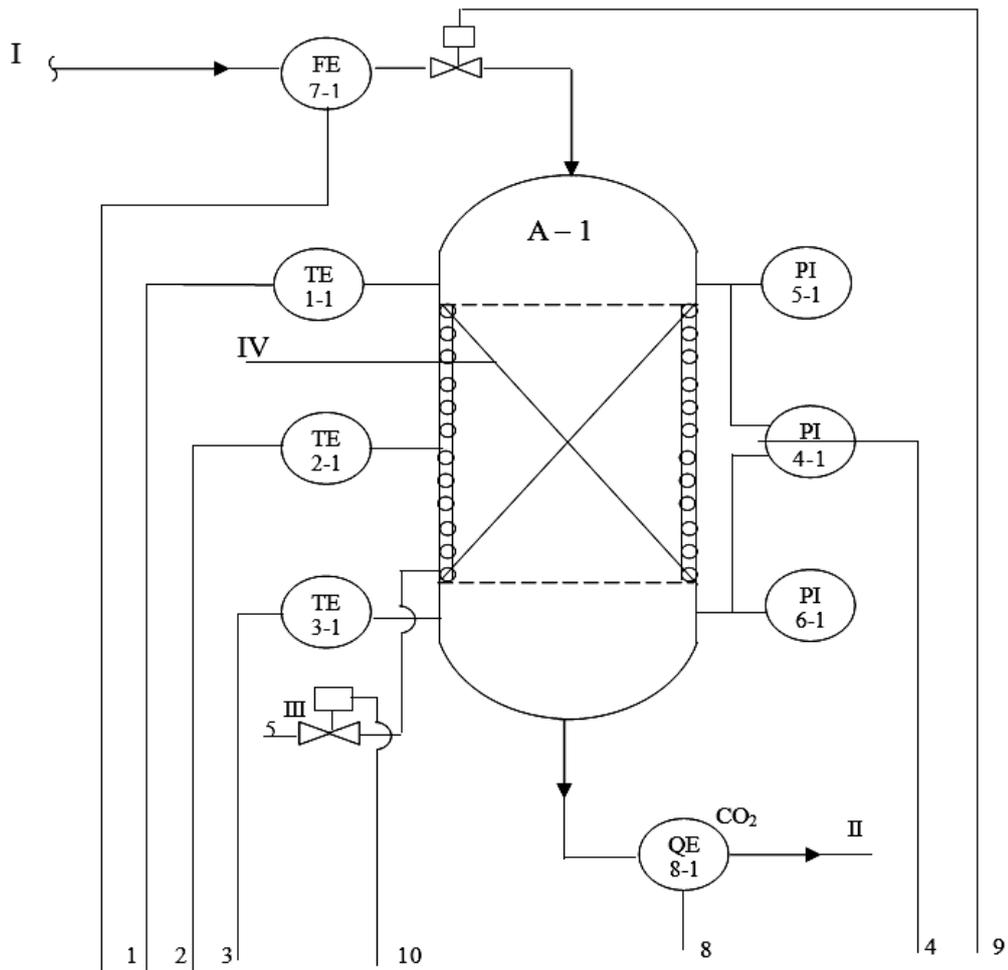


Рис. 1. Технологическая схема регулирования перепада давления (гидравлическое сопротивление) в неподвижном слое адсорбента

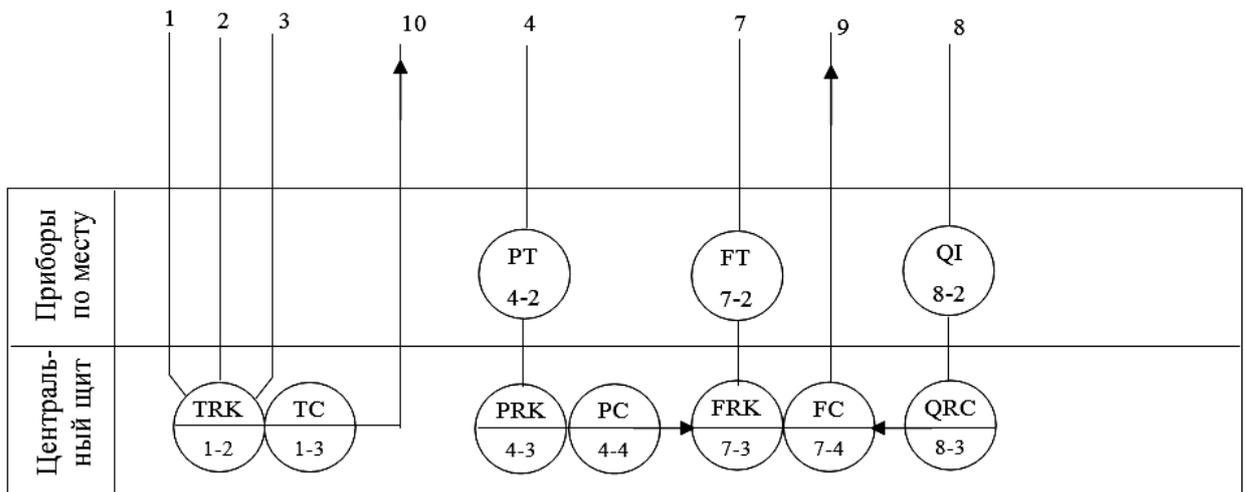


Рис. 2. Функциональная схема автоматизации регулирования перепада давления в неподвижном слое адсорбента (по ОСТ 36-27-77)

Здесь D_i - коэффициент диффузии, q - теплота адсорбции, α_a - объемный коэффициент теплоты, λ - коэффициент теплопередачи, T - температура, C_a - теплоемкость адсорбента, r - радиус зерна адсорбента, C - концентрация адсорбтива, a - концентрация адсорбата, θ - текущая температура, τ - время.

При проведении практических расчетов, оптимизации и проектировании адсорбционных процессов важную роль играет расчет значений коэффициентов диффузии.

Таблица 1. Зависимость коэффициента диффузии D_i от времени

№	τ, мин	H ₂ S	CO ₂	NO _x
		Коэффициент диффузии ·10 ⁻¹⁵ , см ² /мин		
1	20	240	178	31
2	40	202	144	28
3	60	189	116	22
4	80	173	94	19
5	100	154	88	16
6	120	126	57	15
7	140	99	42	13
8	160	68	36	11
9	180	35	25	8
10	200	12	7	3

4. Заключение

Следует отметить что, при оптимально выбранном технологическом режиме, схеме и аппаратурном оформлении нежелательные компоненты практически полностью могут быть удалены из природных газов различных месторождений, одновременно содержащих сероводород H₂S, диоксид углерода CO₂ и оксиды азота NO_x адсорбционным методом. Новый подход обеспечит не только защиту биосферы от нежелательных компонентов, но также предотвратит повышение аппаратуры к коррозии, быстрое и необратимое отравление катализаторов, применяемых в различных процессах химической технологии. В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Разработана математическая модель адсорбционной очистки природных газов. Определены конструктивные параметры процесса.

2. Исследованы коэффициенты диффузии D_i при различных значениях высоты слоя адсорбента. С увеличением высоты слоя адсорбента значение коэффициента диффузии D_i существенно возрастает. Численные значения коэффициента диффузии D_i увеличиваются в следующей последовательности по компонентам: NO_x, CO₂, H₂S. Самое высокое численное значение коэффициента диффузии D_i имеет H₂S, а самое низкое NO_x.

По высоте адсорбера изменяются также значения технологических параметров адсорбционной тонкой очистки природных газов, определяющих оптимальный режим процесса. Поэтому необходимо учитывать коэффициент диффузии при компьютерном моделировании промышленных адсорберов тонкой очистки природных газов.

Литература

1. Конференция ООН по проблемам климата. Париж, 12.12.2015.
2. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники, Москва. Химия, 1984. 592 с.
3. Bathen D., Breitbach H. Adsorptionstechnik, Springer. Berlin, 2001. 341 p.
4. Yang R. T. Gas Separation by Adsorption Processes, Imperial College Press, London. UK, 1998. 694 p.
5. Heesink A. B. M., Van Swaij W. P. M. The adsorption H₂S on Chemical Engineering Science. Col. 50. № 22. Pp.3651-3656.
6. Chunfeng Song, Yasuki Kausha, Masanori Oshizuka, Qian Fu, Atsushi Tsutsumi. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2015.
7. Benjamin S. F., Roberts C. A. Three-dimensional modeling of NO_x and particulate traps using CFD: A porous medium approach Applied Mathematical Modeling 31 (2007). 2446-2460. [Electronic resource]. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.03.008/> (date of access: 2015.03.008/)
8. Hefti Max, Marx Dorian, Joss Lisa, Massotti Marco. Adsorption equilibrium of binary mixtures of Carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X Microporous and Mesoporous. Materials 6 June 2015-11-11.
9. Belmabkhout Youssef, Serna-Guerrero Rodrigo. Abdel hamid Sayari Adsorption of CO₂ from dry gases MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure 1: Pure CO₂ adsorption Chemical Engineering Science 64 (2009), 3721-3728.
10. Shafeeyan M. S., Ashri Wan Daud W. M., Shakuri A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption Chemical Engineering Research and Design (92), 2014. Pp. 961-988.
11. Исмаилов Ф. П., Коханчиков Л. А., Богатырев Т. С., Денильханов М. И. Утилизация сернистого попутного газа «Химия и технология топлив и масел» 1, 2011. С. 3-7.
12. Tien C. Adsorptions Calculations and Modelling, Washington, 1999. 473 pp.
13. Акулов А. К. Процессы разделения газовых смесей методом адсорбции с периодически изменяющимся давлением. Теоретические основы химической технологии, 1997. Том 31. № 6. С. 591-598.
14. Протодьяконов И. О., Синапов С. В., Адсорбция в системах газ-твердое тело. Л.: Наука, 1986. 351 с.
15. Одум Ю. Основы экологии. М., Наука, 1995, 477 с.

16. Юсубов Ф. В., Ахундов Е. А, Зейналов Р. И., Кулиева Л. Э. Математическое описание процесса адсорбции этилбензола из раствора с н-тетрадеканом. Известия высших технических учебных заведений Азербайджана. № 3. С. 25-27, 2005.
17. Аэрова Н. Э., Тодеса О. М., Наринского Д. А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л. «Химия», 1979. 176 с.
18. Плановский А. Н. Процессы и аппараты химической технологии. М. Химия, 1962. 841 с.
19. Горбатенко Ю. А. Адсорбция примесей токсичного газа из загрязненного воздуха. Екатеринбург, 2014. 47 с.
20. Владимиров А. И., Молоканов Ю. К., Скобло А. И., Щелкунов В. А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. Недра. Москва, 2000 г. 677 с.