

БУЛУЧЕВСКИЙ ЕВГЕНИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**СТАТИКА И ДИНАМИКА СОРБЦИИ ВОДЫ
ПРИ ОСУШКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЖИДКОСТЕЙ
НА КОМПОЗИТНОМ МАТЕРИАЛЕ $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в учреждении Российской академии наук Институте проблем переработки углеводов Сибирского отделения РАН, г. Омск

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Лавренов Александр Валентинович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мышлявцев Александр Владимирович

кандидат химических наук, доцент
Полещук Ирина Николаевна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

Защита диссертации состоится 05 июля 2011 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15^а, ауд. 118^а.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет»

Автореферат разослан 01 июня 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Ларина Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Адсорбционные процессы лежат в основе наиболее эффективных и технологичных способов глубокой осушки углеводородных жидкостей в нефтепереработке и нефтехимии. Однако, большинство традиционных адсорбентов-осушителей на основе оксида алюминия, различных силикагелей и цеолитов обладают выраженными кислотными свойствами. При осушке сред, содержащих непредельные углеводороды (продукты пиролиза, крекинга, дегидрирования и других процессов нефтепереработки), на кислотных центрах этих сорбентов протекают нежелательные каталитические реакции олиго- и полимеризации, а также переноса водорода.

Между тем, давно известен метод модифицирования пористых сорбентов путем диспергирования в их поровом пространстве гигроскопичных неорганических солей [1]. Осушающее действие таких композитных материалов, получивших название сорбентов типа «соль в пористой матрице» (СПМ), основано на совмещении принципов адсорбции за счет развитой удельной поверхности и объемного поглощения воды раствором гигроскопичной соли. При осушке газов СПМ-сорбенты обладают преимуществами по сравнению с традиционными осушителями, связанными с более высокой сорбционной емкостью и низкой (150-200°C) температурой регенерации [2]. Кроме этого имеются данные о стабильности сорбционных свойств этих материалов (в частности $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) в многоцикловых процессах осушки газов, содержащих непредельные углеводороды [3].

Исходя из этого, имеются основания предполагать высокую эффективность использования композитного материала $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в технологиях глубокой осушки углеводородных жидкостей, в том числе содержащих непредельные углеводороды. Современный подход к разработке сорбционных технологий базируется на использовании математической модели процесса сорбции, основанной на его физико-химических закономерностях. Для применения такого подхода необходимы исчерпывающие данные о равновесии и динамике сорбции воды в исследуемой системе. Несомненно, процесс сорбции в жидкой фазе может и должен отличаться по своим термодинамическим и макрокинетическим характеристикам от процессов, протекающих при осушке газов. При этом, несмотря на то, что физико-химические свойства СПМ-сорбентов при сорбции воды из газов подробно описаны в литературе, исследования сорбции воды из углеводородных жидкостей этими материалами ранее не проводились.

Очевидно, исследуемая проблема имеет как теоретическую (изучение нового вида сорбционных процессов), так и практическую актуальность (создание физико-химических основ новой технологии осушки углеводородных жидкостей).

На основании вышеизложенного была определена **цель данной работы** – установление закономерностей сорбции воды из жидких углеводородных сред на композитном материале $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в статических и динамических условиях, и применение полученных закономерностей для математического моделирования промышленных процессов осушки.

Для достижения поставленной цели в ходе выполнения работы решались **следующие задачи**:

1. Определение изотерм сорбции воды из углеводородных жидкостей (в частности бензола) для сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в статических условиях в зависимости от содержания хлорида кальция;
2. Изучение динамики процесса сорбции воды сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ из промышленно важных жидких углеводородных сред – бензола, бутан-бутиленовой фракции (ББФ), сжиженных продуктов пиролиза (СПП);
3. Разработка математической модели процесса сорбции воды из углеводородных жидкостей и ее применение для расчета основных параметров промышленных узлов осушки.

Научная новизна. Впервые получены изотермы сорбции воды из бензола для композитных материалов $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25°C в интервале остаточных содержаний воды 10-550 м.м.д. Определено оптимальное для осушки углеводородных жидкостей содержание хлорида кальция в сорбенте $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющее 0.29 г на 1 см^3 исходного объема пор алюмооксидного носителя.

Впервые определены макрокинетические характеристики процесса сорбции воды из бензола, ББФ и СПП на композитном материале $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и установлено, что в зависимости от условий проведения процесса, его лимитирующей стадией может являться либо внешняя диффузия молекул растворенной воды в потоке жидкости, либо внутренняя диффузия в жидкой фазе, находящейся в порах сорбента.

Показана возможность восстановления сорбционных свойств $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ после осушки СПП путем термической регенерации при температуре не выше 150°C .

Достоверность полученных результатов обеспечена выбором объектов и методов исследования, применением адекватных физико-химических методов (разные варианты акваметрии, газожидкостная хроматография, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, термопрограммированная десорбция аммиака). Работа выполнена на современном автоматизированном оборудовании по аттестованным методикам выполнения измерений. Использовано многократное дублирование опытов и усреднение полученных результатов. Правильность полученных моделей подтверждена в ходе разработки и внедрения новых технологий осушки углеводородных жидкостей.

Практическая значимость работы. Способ разделения и осушки сжиженных продуктов пиролиза с использованием сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ защищен патентом РФ. Результаты исследований использованы для разработки технологической документации на производство опытно-промышленных партий сорбента «Осушитель углеводородных потоков» (ТУ 2163-009-71069834-2007), а также для разработки технологий осушки сжиженных продуктов пиролиза, гексана-растворителя (ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»), пропан-пропиленовой фракции (ЗАО «Сибирский каучук»). На данные предприятия поставлено более 70 тонн сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На защиту выносятся:

1. Экспериментальные данные о статике сорбции воды из бензола на композитных сорбентах $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25°C в интервале остаточных содержаний воды 10-550 м.м.д. в зависимости от содержания гигроскопичной соли.

2. Оптимальное для осушки углеводородных жидкостей содержание хлорида кальция в сорбенте $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, составляющее 0.29 г на 1 см³ исходного объема пор алюмооксидного носителя.

3. Результаты экспериментального изучения динамики сорбции воды из бензола, ББФ и СПП сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4. Математическая модель динамики сорбции воды из углеводородных жидкостей сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Личное участие автора. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, самостоятельно проводил большинство экспериментов, обработку и интерпретацию экспериментальных данных, осуществлял подготовку публикаций и принимал активное участие в разработке новых технологий осушки.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003), V Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск 2003), II, III, IV и VI Всероссийских молодежных научных конференциях «Под знаком Σ » (Омск, 2003, 2005, 2007, 2010), II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005), XII Всероссийском симпозиуме «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва-Клязьма, 2008).

Работа выполнялась в рамках программы базового бюджетного финансирования СО РАН № 409 (2002-2006 гг.) и в соответствии с госконтрактом Минпромэнерго РФ № 35.663.11.0085 («Разработка технологии и организация производства нового поколения селективных сорбентов воды широкого назначения», 2002-2006 гг.).

Публикации. Материалы диссертации представлены в 16 печатных работах, в том числе в 4 статьях, 3 из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Получено 2 патента Российской Федерации.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает введение, 4 главы, выводы и список литературы. Общий объем работы - 138 страниц, включая 21 таблицу и 27 рисунков. Список литературы содержит 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи.

В первой главе проведен анализ литературных данных, посвященных исследованиям равновесия и динамики сорбции воды из жидких углеводородных сред. Обобщены сведения о сорбционных свойствах традиционных осушителей (силикагелей, оксида алюминия, цеолитов) в аспекте их применения к процессам осушки углеводородных жидкостей. Рассмотрены способы математического описания сорбционных процессов, протекающих в статических и динамических условиях. Отдельный раздел посвящен описанию методов синтеза, физико-химическим свойствам и областям применения композитных сорбентов типа СПМ.

Во второй главе описаны методики синтеза сорбентов и исследования их свойств. В качестве исходной пористой матрицы для получения образцов сорбентов $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ использован промышленный оксид алюминия марки А-64 ($S_{\text{уд.}} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0.70 \text{ см}^3/\text{г}$). Синтез осуществлялся путем пропитки алюмооксидного носителя растворами соответствующих солей различной концентрации с последующей сушкой. Содержание соли в образцах определяли гравиметрическим

методом. Сорбцию паров воды для материала $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ изучали эксикаторным методом. Изотермы сорбции воды из бензола для сорбентов $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ строили по данным, полученным при 25°C в статических условиях после установления межфазного равновесия [4]. Для определения воды использовали метод Фишера (автоматическое титрование), а также потоковый влагомер фирмы «Panametrics». Содержание воды в жидких средах C представляли в массовых миллионных долях (м.м.д.), либо в виде относительной влажности $\eta = C/C_s$, где C_s – растворимость воды (м.м.д.) в осушаемой среде при температуре сорбции. Влажность газов выражали в единицах относительной влажности $\eta = P/P_s$, где P – парциальное давление паров воды; P_s – давление насыщенных паров воды при температуре сорбции. Величину сорбции a (мас.%) представляли в виде процентного отношения массы сорбированной воды $m_{\text{H}_2\text{O}}$ к исходной массе сорбента $m_{\text{сорб}}$: $a = 100 \times m_{\text{H}_2\text{O}} / m_{\text{сорб}}$. Кроме того, содержание воды в сорбенте выражали с помощью безразмерной величины N , соответствующей количеству молей сорбированной воды в пересчете на один моль соли в сорбенте $N = \frac{aM_s}{wM_{\text{H}_2\text{O}}}$, где w – содержание соли в сорбенте, мас.%; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ и M_s – молярные массы воды и соли соответственно.

Исследование гидроксильного покрова поверхности алюмооксидного носителя и сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ осуществляли методом ИК-спектроскопии. Для оценки кислотных свойств материалов применяли термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД). Углеводородный состав осушаемых сред (табл. 1) определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

Таблица 1.

Углеводородный состав осушаемых сред

№	Наименование компонента	Содержание, % масс.		
		СПП	ББФ	Бензол
1	ацетилен, этилен	0.2	0.0	0.0
2	Этан	5.0	0.0	0.0
3	пропадиен, метилацетилен	2.9	0.0	0.0
4	Пропилен	17.9	0.0	0.0
5	Пропан	2.8	0.8	0.0
6	дивинил, бутины, винилацетилен, бутены	16.2	59.3	0.0
7	Бутаны	1.7	39.9	0.0
8	неароматические $\text{C}_5\text{-C}_7$	19.7	0.0	0.0
9	Бензол	25.3	0.0	100.0
10	Толуол	1.4	0.0	0.0
11	C_{8+}	6.9	0.0	0.0

Динамику сорбции воды из бензола, ББФ и СПП сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследовали проточным интегральным методом. Процесс проводили при температурах $20\text{-}40^\circ\text{C}$, влажность углеводородных жидкостей на входе в адсорбер соответствовала их насыщению при температуре осушки. Осушку бензола изучали на фрак-

ции сорбента с размером зерна 0.2-0.5 мм при массовой скорости подачи 60 ч^{-1} , осушку ББФ и СПП – на цилиндрических гранулах сорбента диаметром 2.8 мм и длиной 7.0 мм или диаметром 4.0 мм и длиной 9.0 мм при массовой скорости подачи осушаемой жидкости $6-11 \text{ ч}^{-1}$.

Регенерацию сорбента, отработанного в процессе осушки СПП, проводили в токе метана со ступенчатым подъемом температуры и выдержкой при 30, 80, 120, 150 °С в течение четырех часов. Количество десорбированных продуктов оценивали гравиметрически, а их углеводородный состав определяли методом ГЖХ.

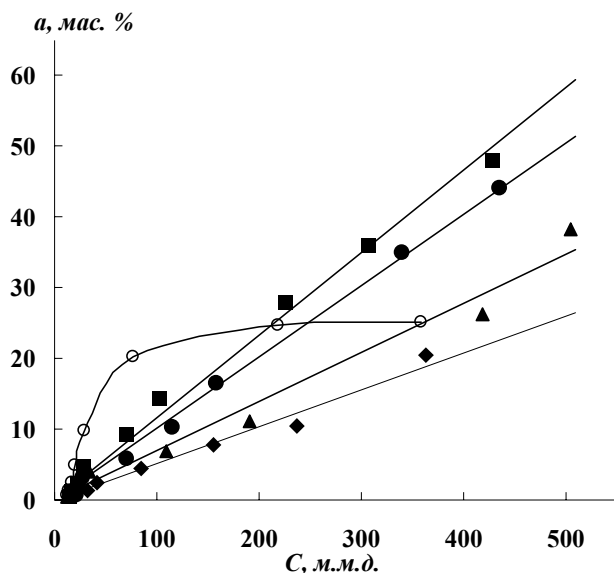


Рис. 1. Изотермы сорбции воды из бензола сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием соли при 25°С. \blacklozenge – 6.1 мас.%; \blacktriangle – 11.0 мас.%; \bullet – 17.5 мас.%; \blacksquare – 21.1 мас.%; \circ – цеолит NaX (для сравнения).

жидкостей. Следует отметить, что влагоемкость композитных материалов в условиях низкой остаточной влажности осушаемой среды существенно ниже, чем у традиционного цеолитного осушителя (NaX), однако в области $C > 200$ м.м.д. эта величина может достигать 50 мас.% и более, что в два раза выше, чем для цеолитсодержащих материалов.

Представление изотерм в виде зависимостей $N = f(\eta)$ (рис. 2) является инвариантным относительно температуры сорбции, содержания гигроскопичной соли в сорбенте и природы осушаемой среды, что дает возможность оценить селективность сорбции воды из углеводородной среды, а также изменение характера сорбционного равновесия при различном содержании гигроскопичной соли. Независимо от содержания соли в сорбенте при $\eta \leq 0.8$ экспериментальные точки изотерм сорбции из бензола и воздуха удовлетворительно ложатся на одну прямую, то есть при этих условиях для композитного сорбента процессы сорбции воды из газа и из углеводородной жидкости не имеют принципиальных различий. Отклонения изотерм сорбции паров воды из воздуха от линейности в области значений $\eta > 0.8$ объясняется эффектом капиллярной конденсации влаги, которая не может проявляться в условиях жидкофазной сорбции.

Из анализа инвариантных кривых сорбции следует, что процесс осушки на сорбенте $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивается как образованием кристаллогидратов хлорида

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения физико-химических и сорбционных свойств композитного материала $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при осушке жидких углеводородных сред в статических и динамических условиях. Как видно из данных рис. 1, изотермы сорбции воды из бензола для образцов $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием соли от 6.1 до 21.1 мас.% представляют собой серию прямых, угловой коэффициент которых возрастает с увеличением содержания хлорида кальция в сорбенте. При этом сорбция воды на уровне 1-4 мас.% достигается уже в области значений остаточной влажности бензола 10-20 м.м.д., что позволяет сделать вывод о применимости композитного сорбента для глубокой осушки углеводородных

кальция $\text{CaCl}_2 \times N \text{H}_2\text{O}$ ($N \leq 6$), так и растворов соли ($N > 6$) в порах алюмооксидного носителя. При этом в области относительной влажности $\eta < 0.2$ сорбционная кривая для гидратов хлорида кальция, формирующихся в порах сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, лежит выше, чем для массивных гидратов. Таким образом, CaCl_2 , диспергированный в порах носителя, может образовывать кристаллогидраты ($N \leq 2$) при более низкой влажности осушаемой газовой или жидкой среды по сравнению с массивной солью, что еще раз указывает на применимость композитного сорбента для процессов глубокой осушки.

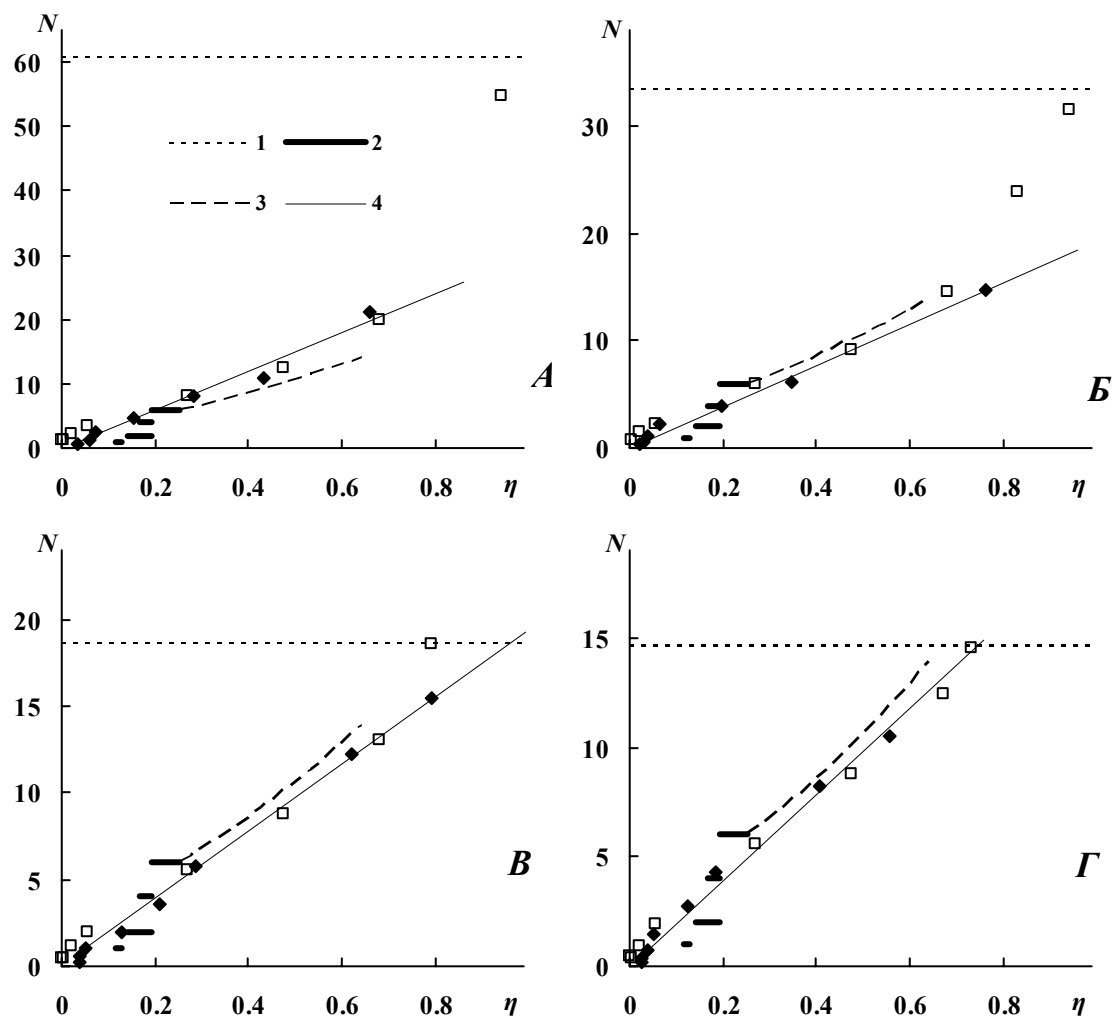


Рис. 2. Инвариантные кривые сорбции воды из бензола (\blacklozenge) и воздуха (\square) для системы $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием соли. *A* – 6.1 мас.%; *B* – 11.0 мас.%; *B* – 17.5 мас.%; *Г* – 21.1 мас.%; 1 – максимально возможная влагоемкость сорбента из расчета полного заполнения его порового пространства раствором CaCl_2 ; 2 – линии, соответствующие равновесию в системе «массивные кристаллогидраты CaCl_2 -пары воды»; 3 – линии, соответствующие равновесию в системе «массивный раствор CaCl_2 -пары воды»; 4 – аппроксимация изотермы сорбции воды из бензола уравнением Генри.

Для описания изотерм сорбции воды из бензола было использовано уравнение Генри в виде $a = \Gamma \eta$, где Γ – коэффициент Генри. Зависимость коэффициента Генри от содержания хлорида кальция в сорбенте (рис. 3) можно условно разбить на два участка. Для образцов с «высоким» содержанием гигроскопичной соли (11-21 мас.%) значения Γ ложатся на одну прямую, экстраполяция которой до точки, соответствующей нулевому содержанию CaCl_2 , проходит через начало осей координат. Из этого следует, что определяющую роль в процессе сорбции для данных образцов

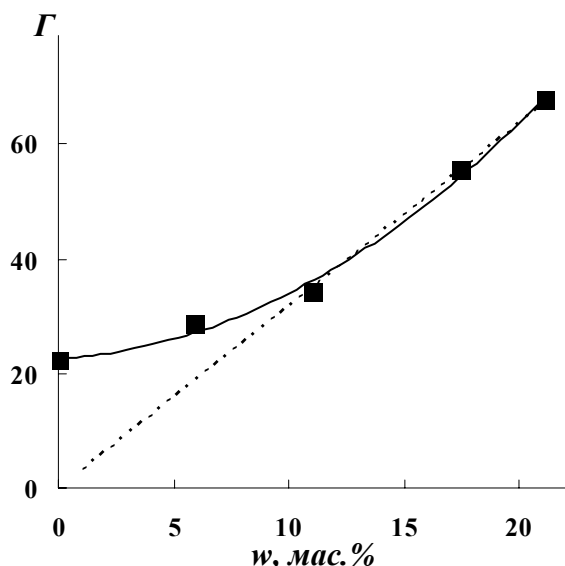


Рис. 3. Зависимость коэффициента Генри от содержания соли при осушке бензола на системе $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из рис. 4А, введение хлорида кальция в пористое пространство носителя приводит к резкому снижению интенсивности полос поглощения терминальных и мостиковых и водородно-связанных ОН-групп в ИК-спектре сорбента по сравнению с исходным оксидом алюминия (полосы поглощения 3727 , 3766 и 3677 см^{-1} соответственно). На кривой ТПД аммиака (рис. 4Б) это проявляется в снижении концентрации кислотных центров, характеризующихся температурой десорбции $300\text{-}350^\circ\text{C}$, и в практически полном отсутствии центров, которые удерживают молекулы аммиака при температуре более 350°C .

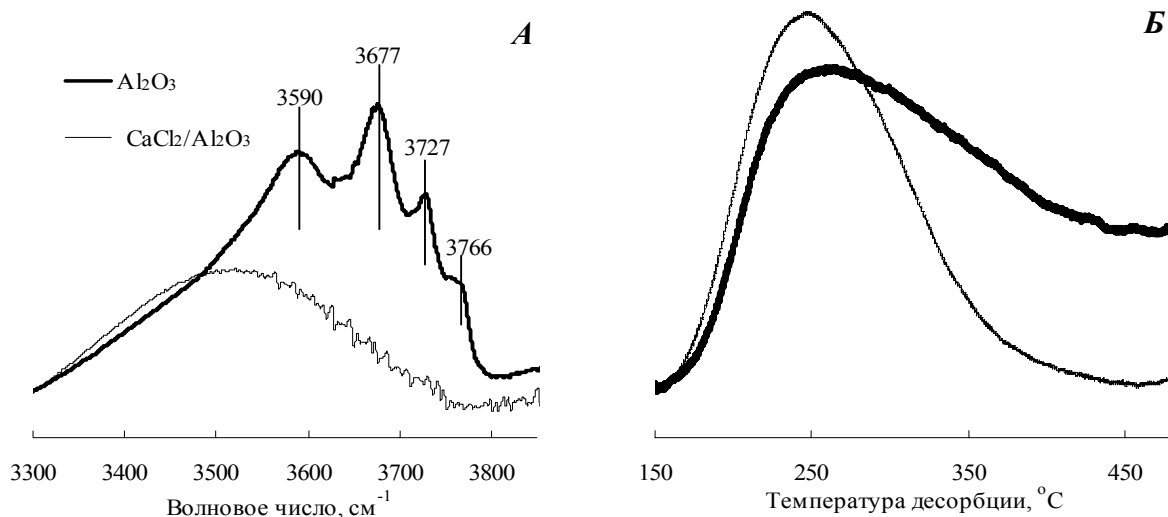


Рис. 4. ИК-спектры (А) и кривые ТПД (Б) алюмооксидного носителя и сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (17.5 мас.% CaCl_2).

Выбор оптимального содержания гигроскопичной соли в сорбенте был сделан исходя из двух необходимых условий. С одной стороны повышение содержания хлорида кальция приводит к пропорциональному росту Γ , а следовательно, и влаго-

играет взаимодействие воды с хлоридом кальция, а вклад адсорбции воды на алюмооксидном носителе в общую величину сорбции пренебрежимо мал. Для сорбента, содержащего 6.1 мас.% CaCl_2 значение Γ лежит выше указанной прямой. В этом случае влагоемкость, по-видимому, определяется суперпозицией сорбционных свойств носителя и гигроскопичной соли.

Отсутствие вклада собственной сорбционной активности оксида алюминия в общую влагоемкость сорбента при содержании соли более 11 мас.% можно объяснить блокировкой поверхности носителя, в том числе вызванной адсорбционным и ионообменным взаимодействием с ионами Ca^{2+} и Cl^- на стадиях пропитки и сушки материала. Протекание такого взаимодействия подтверждается данными ИК-спектроскопии и ТПД.

емкости сорбента (кривая 2 на рис. 5). С другой стороны, если заполнение всего объема пор носителя раствором CaCl_2 будет достигаться при низких значениях η (как на рис. 2 *з*), то в условиях близких к насыщению возможно вытекание раствора из сорбента. Исходя из этого, в качестве оптимального было выбрано содержание CaCl_2 , обеспечивающее полное заполнение порового пространства носителя раствором соли при $\eta = 0.95$. Данному условию соответствует точка пересечения кривых 1 и 2 на рис. 5. В соответствии с этим оптимальным для используемого носителя является содержание хлорида кальция 17-18 мас.% или 0.29 г на 1 см³ пор носителя.

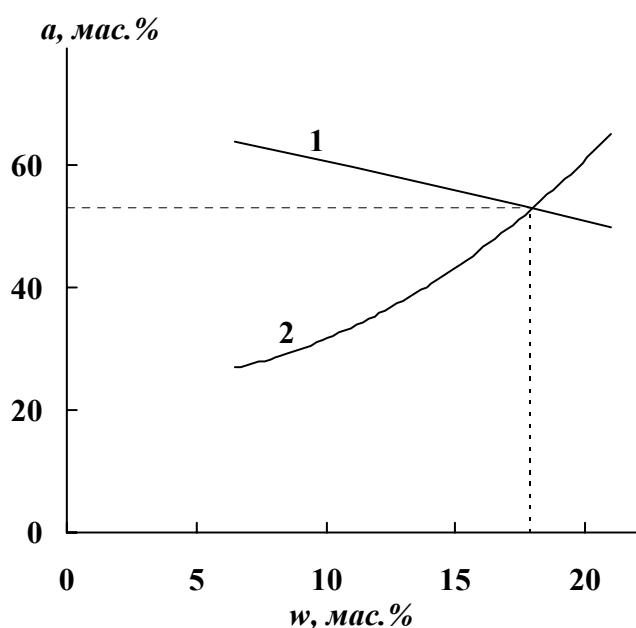


Рис. 5. Зависимость влагоемкости сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) от содержания соли (w).
1 – влагоемкость сорбента, рассчитанная исходя из полного заполнения порового пространства; 2 – влагоемкость сорбента, рассчитанная по уравнению Генри при $\eta=0.95$.

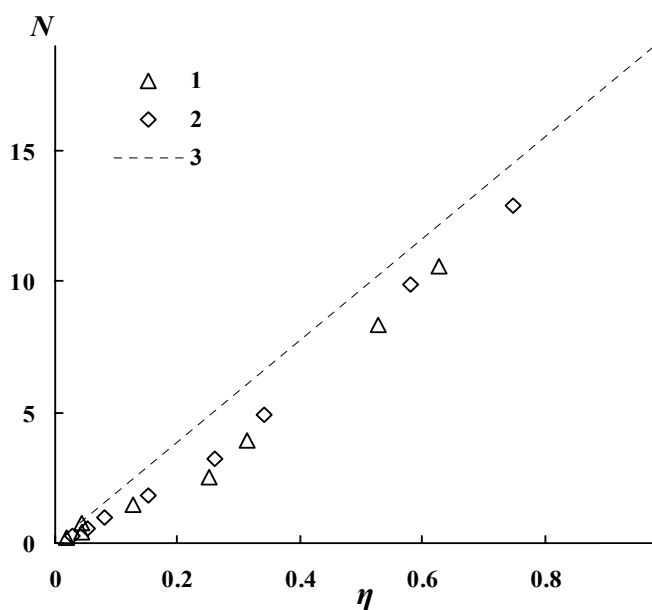


Рис. 6. Инвариантные кривые сорбции для материала $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием соли 20.0% (1) и 16.1% (2) в сравнении с сорбентом $\text{CaCl}_2(17.5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

В качестве альтернативного хлориду кальция активного компонента для композитного сорбента – осушителя углеводородных жидкостей был рассмотрен сульфат магния. Из инвариантных кривых сорбции воды из бензола для сорбента $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ видно (рис. 6), что при поглощении воды в порах данного материала могут образовываться кристаллогидраты сульфата магния с $N = 2-12$ (для массивной соли $N = 2, 4, 6, 7, 12$). Величина N , как и для хлорида кальция, не зависит от содержания соли в сорбенте, а, следовательно, основной вклад в поглощение воды данным сорбентом также вносит нанесенная соль. При этом сорбция воды на материале $\text{MgSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ в 1.2-1.3 раза ниже, чем у $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Экспериментальное исследование динамики осушки бензола, ББФ и СПП показало (рис. 7), что сорбент $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может обеспечивать глубокую осушку углеводородных жидкостей до остаточного содержания влаги 1-10 м.м.д. При этом динамическая влагоемкость сорбента при значении остаточной влажности 10 м.м.д. в условиях работы лабораторного адсорбера может достигать 15 мас.% для гранул сорбента и 32 мас.% для фракции сорбента 0.2-0.5 мм, что составляет 30 и 75 % от их статической влагоемкости соответственно.

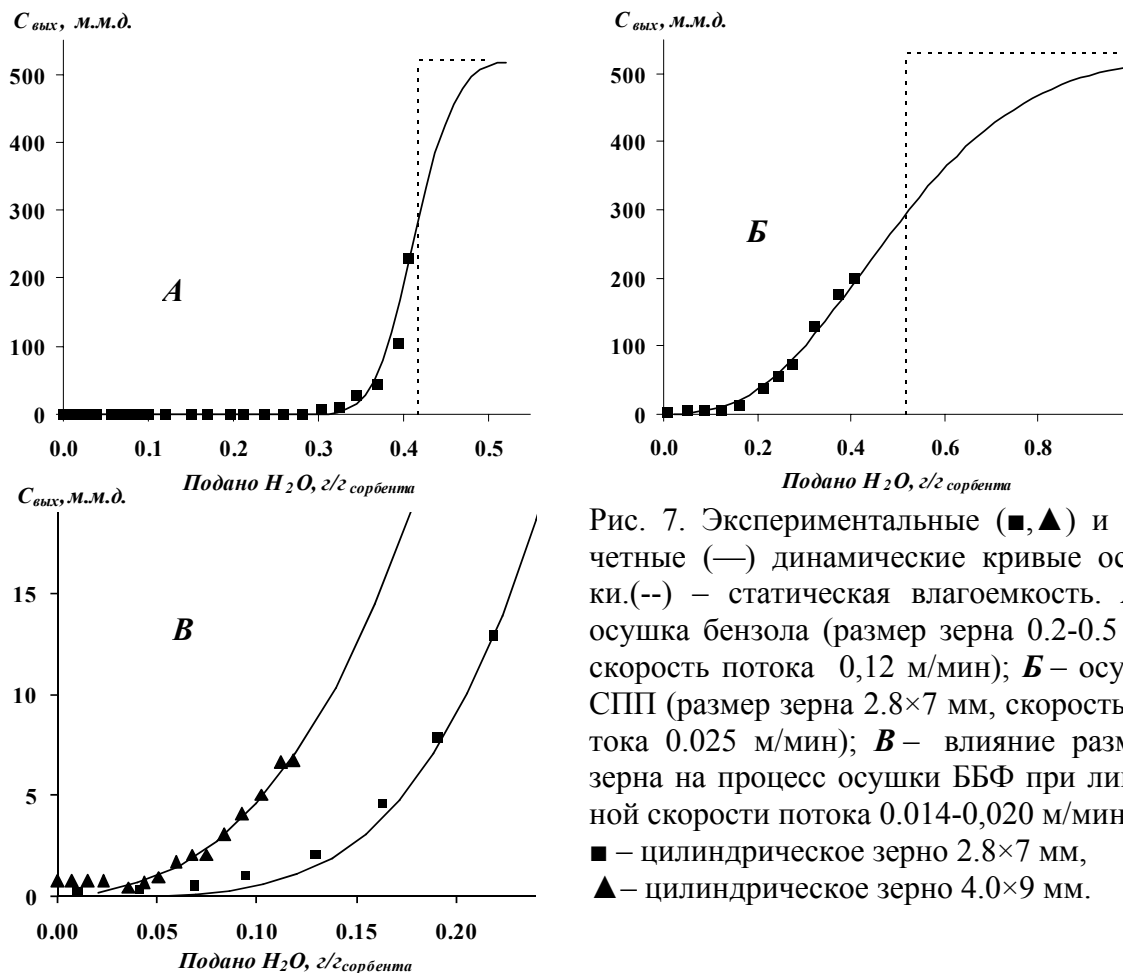


Рис. 7. Экспериментальные (■,▲) и расчетные (—) динамические кривые осушки. (---) – статическая влагоемкость. **A** – осушка бензола (размер зерна 0.2-0.5 мм, скорость потока 0,12 м/мин); **B** – осушка СПП (размер зерна 2.8×7 мм, скорость потока 0.025 м/мин); **B** – влияние размера зерна на процесс осушки ББФ при линейной скорости потока 0.014-0,020 м/мин.
 ■ – цилиндрическое зерно 2.8×7 мм,
 ▲ – цилиндрическое зерно 4.0×9 мм.

Поскольку для исследования динамики сорбции использовалась проточная установка с замкнутым сырьевым контуром, одна и та же порция осушаемой жидкости в процессе испытаний проходила цикл увлажнения-осушки 50 раз и более. Однако даже в таких условиях по данным ГЖХ не наблюдалось сколько-нибудь заметных изменений в составе осушаемой среды, что говорит об отсутствии каталитической активности используемого сорбента в реакциях полимеризации непредельных соединений.

Для математического описания процесса сорбции воды сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ была использована двухфазная изотермическая модель. Материальный баланс процесса в слое сорбента описывался в приближении «адсорбера идеального вытеснения» (1). Кинетика сорбции определена уравнением Глюкауфа (2), равновесие сорбции – уравнением Генри (3).

$$\frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial h} = 0 \quad (1); \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta' (a^* - a) \quad (2); \quad a^* = \Gamma' C \quad (3).$$

Начальные и граничные условия: $C(0,t) = C_0$; $a(h,0) = 0$.

Здесь C и C_0 – концентрация воды в потоке углеводородной жидкости и на входе в адсорбер соответственно, кг/м^3 ; a и a^* – текущая и равновесная концентрация адсорбированной воды в слое, кг/м^3 ; v – скорость потока жидкости, м/мин ; Γ' – коэффициент Генри (безразмерный); β' – коэффициент массопереноса мин^{-1} ; h – высота адсорбера, м ; t – время, мин .

Данная модель не содержит уравнений теплового баланса, поскольку при содержании адсорбтива в осушаемой жидкой среде около 0.1 мас.% величина адиабата-

тического разогрева не превысит 1°C, а следовательно теплотой сорбции можно пренебречь.

Коэффициент β' в уравнении (2) имеет смысл кинетической константы сорбционного процесса, и учитывает процессы внешней диффузии воды в потоке жидкости с коэффициентом массообмена β_{ext} , внутренней диффузии воды в порах сорбента (β_{int}), а также продольное перемешивание потока жидкости в виде квазидиффузионного члена v_s^2/D_m :

$$\beta' = 1/\Gamma \left(\frac{1}{\beta_{ext}} + \frac{1}{\beta_{int}} + \frac{D_m}{v_s^2} \right), \quad (4)$$

где v_s – эффективная скорость движения жидкости в слое сорбента.

Коэффициент массопереноса в потоке жидкости β_{ext} , находился из критериальных уравнений (5) [5]:

$$Nu = 0,515 Re^{0,85} Sc^{0,33}; \quad Nu = \beta_{ext}^0 d_s / D_m, \quad (5)$$

где $\beta_{ext} = \beta_{ext}^0 S_n$; Nu – диффузионный критерий Нуссельта, Re – критерий Рейнольдса, Sc – критерий Шмидта, d_s – эквивалентный диаметр зерна, м (диаметр сферы с таким же отношением площади к объему), D_m – коэффициент молекулярной диффузии воды, растворенной в углеводородах м²/с, S_n – удельная наружная поверхность гранул сорбента, м²/м³ [6].

Таблица 2.

Расчетные кинетические параметры математической модели

	Осуш. среда	v , м/мин	Размер гранул, мм	β_{ext} , с ⁻¹	β_{int} , с ⁻¹	$v_s^2/D_{эф}$, с ⁻¹	Γ'	β' , мин ⁻¹
1	бензол	0.12	0.2-0.5	2.8	2.1	5100	750	0.095
2	СПП	0.025	2.8×7	0.11	0.052	78	1071	0.0019
3	ББФ	0.020	2.8×7	0.11	0.050	59	1723	0.0012
4	ББФ	0.014	4.0×9	0.06	0.023	26	1723	0.0006

Коэффициент массопереноса внутри зерна рассчитывался по формуле Глюкауфа (6) [7], справедливой для сорбентов с линейной изотермой сорбции:

$$\beta_{int} = \frac{15 \epsilon D_{эф}}{r_s^2}, \quad (6)$$

где ϵ – пористость сорбента; $r = d_s/2$ – эквивалентный радиус зерна, м; $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии воды в порах сорбента (принимался равным значению коэффициента молекулярной диффузии воды в соответствующей углеводородной среде). Как видно из рис. 7, использованная математическая модель с расчетными кинетическими параметрами (табл. 2) адекватно описывает экспериментальные данные по динамике осушки бензола, ББФ и СПП. При этом существенный вклад в общую скорость массопереноса в условиях работы лабораторного адсорбера вносит внешняя диффузия сорбата в потоке жидкости и диффузия в пористом пространстве сорбента, а влиянием продольного перемешивания можно пренебречь.

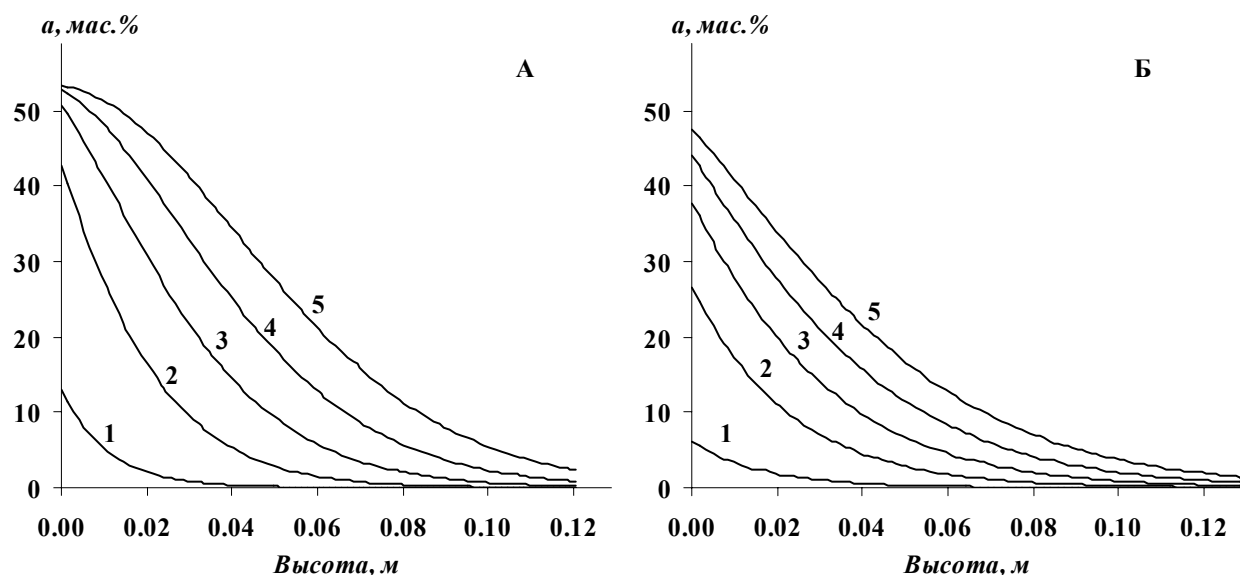


Рис. 8. Расчетные профили сорбции воды по высоте слоя сорбента в разные моменты времени при осушке ББФ. А – зерно 2.8×7 мм, скорость потока – 0.020 м/мин, 1 – 3.8 ч., 2 – 22.1 ч., 3 – 40.4 ч., 4 – 58.7 ч., 5 – 77.0 ч.; Б – зерно 4.0×9 мм, скорость потока – 0.014 м/с, 1 – 3.5 ч., 2 – 20.1 ч., 3 – 36.8 ч., 4 – 53.4 ч., 5 – 70.0 ч.

Разработка промышленного сорбционного процесса требует данных о характеристиках зоны массопереноса для используемого сорбента и их зависимости от размера зерна и скорости потока. Эту информацию можно получить из расчетных профилей величины сорбции и концентрации воды по длине адсорбера в различные моменты времени. Как видно из рис. 8, в ходе процесса осушки углеводородных жидкостей сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ профили меняют свою форму. С течением времени они становятся более пологими и режима параллельного переноса фронта сорбции не наблюдается. Из этого следует, что с течением времени зона массопереноса расширяется. Такая ситуация типична для медленных диффузионно-контролируемых процессов, протекающих на сорбентах с линейной или вогнутой формой изотермы сорбции.

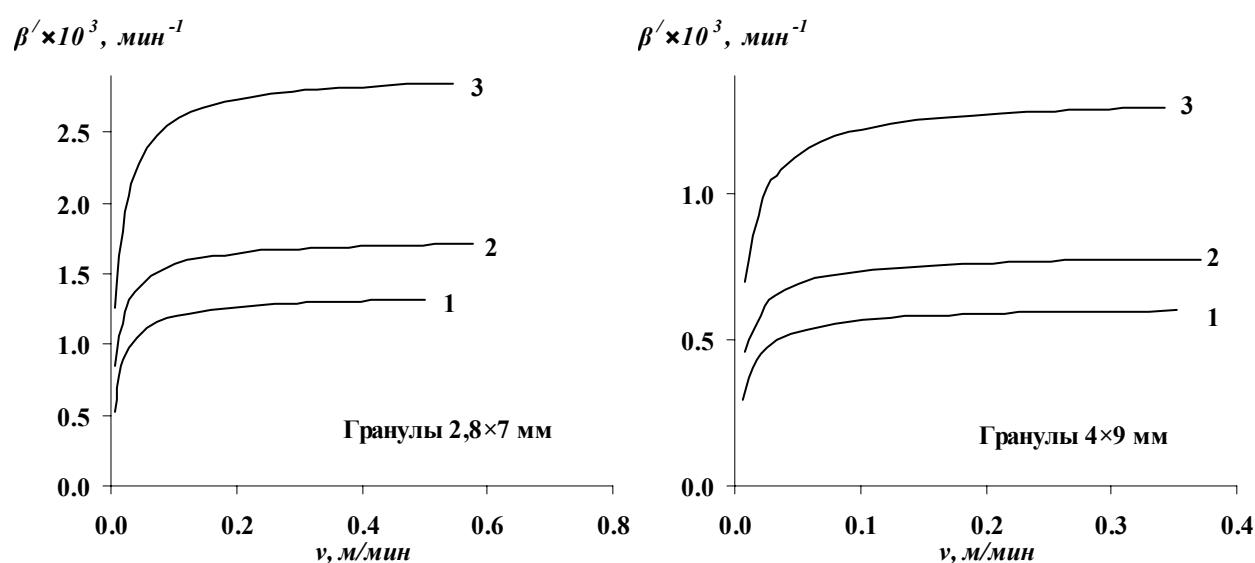


Рис. 9. Зависимость расчетных коэффициентов массопереноса от линейной скорости потока для бензола (кривая 1), ББФ (кривая 2) и СПП (кривая 3) при использовании сорбентов промышленной грануляции.

Значительное повышение скорости исследуемого процесса возможно за счет устранения внешнедиффузионного сопротивления массопереносу. Интенсификация процессов массообмена в потоке жидкости может быть достигнута повышением линейной скорости потока жидкости. Соответствующий расчет показал (рис. 9) что для перевода процесса во внутридиффузионный режим достаточная скорость потока жидкости составляет 0.2 м/мин при использовании гранул сорбента диаметром 3 мм, и 0.1 м/мин – для сорбента с диаметром гранул 4 мм. В таких условиях динамическая емкость сорбента при неизменном размере гранул и характеристиках осушаемой среды однозначно определяется массовой скоростью подачи сырья.

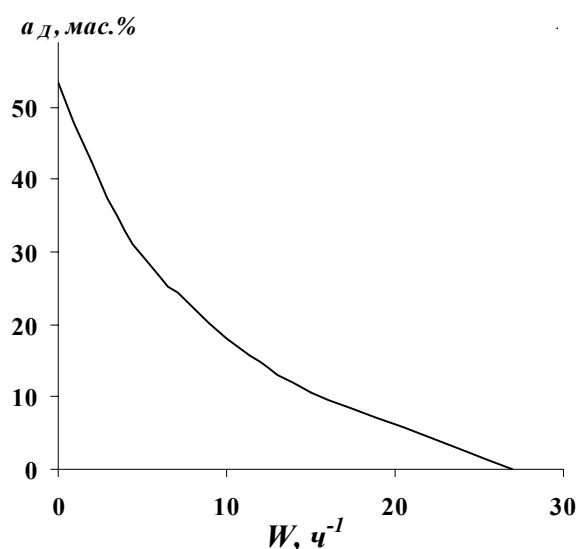


Рис. 10. Зависимость расчетной динамической влагоемкости сорбента a_d от массовой скорости подачи сырья W в процессе осушки бензола при 20°C на гранулах сорбента диаметром 3мм.

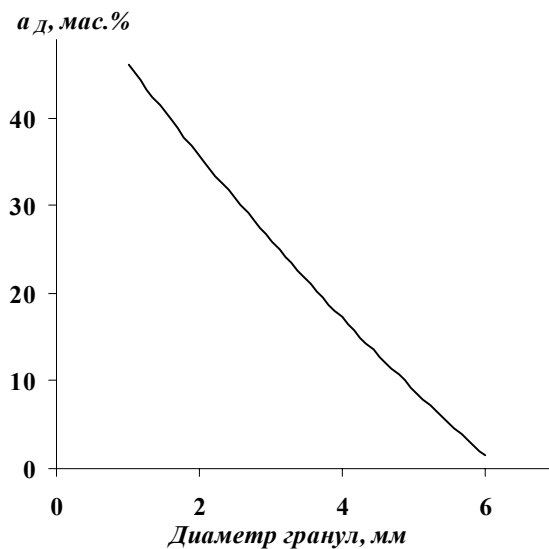


Рис. 11. Зависимость динамической влагоемкости от размера гранул при 20°C и $W = 6 \text{ ч}^{-1}$.

Оценка влияния условий проведения процесса сорбции (скорости подачи сырья, размера гранул и температуры осушки) на влагоемкость сорбента была проведена с помощью вычислительных экспериментов на модели (1, 2, 3, 4). В качестве модельной осушаемой среды был взят бензол, в качестве сорбента композит $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, содержащий 17.5 мас.% хлорида кальция на носителе с объемом пор 0.7 $\text{см}^3/\text{г}$. Влияние массовой скорости подачи сырья (рис. 10) на динамическую сорбционную емкость сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ носит нелинейный характер. Это является следствием расширения зоны массопереноса с течением времени сорбции и существенно отличает исследуемый материал от цеолитсодержащих адсорбентов, для которых режим параллельного переноса концентрационного фронта реализуется в любых практически достижимых условиях. Оценка влияния размера гранул показала (рис. 11), что влагоемкость сорбента линейно убывает от 45 мас.% до 2 мас.% при увеличении диаметра гранул с 1 до 6 мм. Однако, несмотря на значительное превосходство в динамической емкости, использование сорбентов с мелкими гранулами (1-2 мм) для осушки жидких сред в промышленных адсорберах затруднительно из-за высокого гидродинамического сопротивления слоя таких гранул и их недостаточной прочности. Таким образом, оптимальным для осушки углеводородных жидкостей является использование сорбента в виде гранул диаметром 3-4 мм.

Влияние температуры на процесс осушки бензола проявляется двойственным образом. С одной стороны, с ростом температуры увеличивается растворимость воды в осушаемой среде, что при неизменной концентрации ведет к снижению относительной влажности жидкости, а соответственно и статической влагоемкости сорбента. С другой стороны, повышение температуры приводит к снижению вязкости углеводородной жидкости, и росту коэффициента диффузии воды в ней, что в свою очередь влечет за собой повышение коэффициента массопередачи, а следовательно и динамической емкости сорбционного материала. В результате взаимодействия этих факторов зависимость емкости сорбента от температуры носит экстремальный характер (рис. 12). Оптимальной температурой осушки бензола является температура на 10°C выше температуры насыщения.

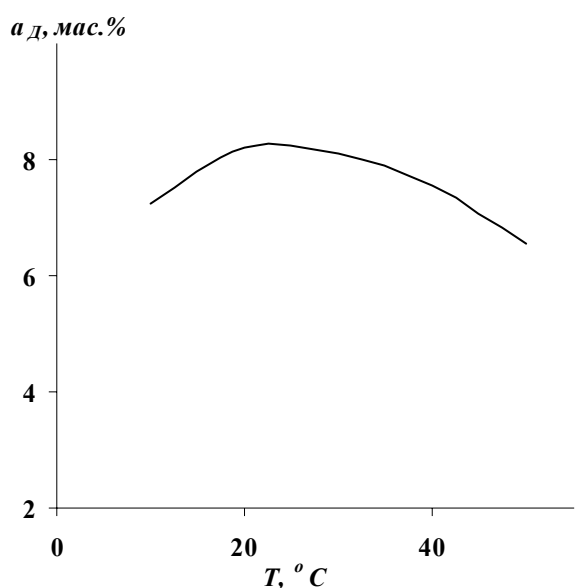


Рис. 12. Зависимость динамической влагоемкости от температуры осушки бензола на гранулах сорбента диаметром 3 мм при $W=6 \text{ ч}^{-1}$. Температура насыщения бензола 10°C .

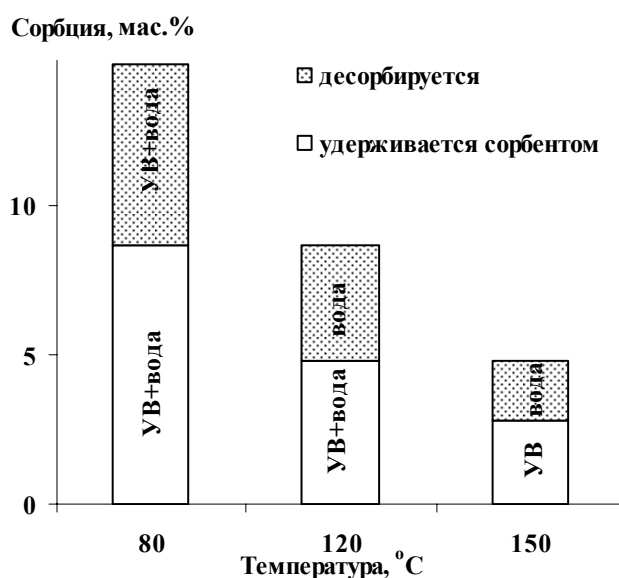


Рис. 13. Влияние температуры регенерации на степень удаления воды и углеводородов из отработанного сорбента $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Исследование процесса регенерации сорбента, отработанного в процессе осушки СПП показало, что в ходе продувки сорбционного слоя метаном при 30°C происходит интенсивное выделение углеводородов $\text{C}_5\text{-C}_7$, поскольку легкие углеводороды десорбируются при сбросе давления, а более тяжелые компоненты СПП в данных условиях еще недостаточно летучи. После продувки в порах сорбента удерживается около 15 % углеводородов и воды. Регенерация сорбента при 80°C (рис. 13) сопровождается потерей массы в 6 %, основная часть которой приходится на воду. Выделение углеводородов при этом примерно в 10 раз ниже чем на предыдущей стадии, а доля соединений C_{8+} в них возрастает до 30-40 % масс. Регенерация сорбента при 120 и 150°C обеспечивает удаление оставшихся 6 % масс. воды. Выделения углеводородов в этом температурном интервале практически не происходит. Прирост массы сорбента после проведения осушки и регенерации составляет около 3 %, что можно объяснить удерживанием в порах сорбента тяжелых углеводородов, входящих в состав осушаемой среды (в СПП содержится 6,7 % углеводородов C_{8+}). После регенерации сорбент полностью восстанавливает свои сорбционные свойства.

Это дает основания полагать, что в следующем цикле сорбции происходит растворение углеводородов осушаемой средой и удаление их из пор сорбента.

В четвертой главе по результатам экспериментального изучения статики и динамики сорбции воды сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ проведен расчет основных параметров и режимов работы промышленных узлов осушки бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, сжиженных продуктов пиролиза, а также н-гексана – растворителя в процессе получения полипропилена (табл. 3). Показана высокая эффективность промышленного использования композитного сорбента по сравнению с традиционными – цеолитами и оксидом алюминия, достигаемая за счет увеличенного в 1.2-2 раза межрегенерационного пробега и экономии тепла на регенерацию.

Таблица 3.

Основные расчетные параметры промышленных адсорберов для осушки ББФ, ППФ, СПП и гексана.

Процесс		Осушка ББФ	Осушка ППФ	Осушка СПП	Осушка н-гексана
Производительность, т/ч	минимум	30	15	10	20
	максимум	40	30	30	40
Производительность, м ³ /ч	минимум	52	29	17	31
	максимум	72	63	51	62
Число адсорберов в установке		2	2	2	3
Диаметр адсорбера, м		2.0	1.5	1.6	1.6
Высота адсорбера, м		2.0	8.0	5.0	6.0
Загрузка сорбента, т		2.0	8.0	5.0	6.0
Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	минимум	6.8	1.5	1.4	2.4
	максимум	9.1	3.0	4.3	4.7
Линейная скорость потока, м/мин*	минимум	0.3	0.3	0.1	0.3
	максимум	0.4	0.6	0.4	0.5
Расчетное время работы, ч.	минимум	50	125	100	240
	максимум	110	760	540	960
Расчетная динамическая влагоемкость, мас. %	минимум	24	30	28	31
	максимум	28	39	37	39

* – в расчете на свободное сечение аппарата.

Разработана принципиальная технологическая схема узла осушки углеводородных жидкостей, а также схема включения узла осушки СПП в блок разделения пирогаза на установке пиролиза ЭП-300. Представлены результаты промышленного внедрения узла осушки сжиженных продуктов пиролиза на производстве ЭП-300 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

Выводы

1. Показано, что изотермы сорбции воды из бензола на композитном материале $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются линейными и описываются уравнением Генри. При этом сорбция воды для материалов содержащих 6 мас.% хлорида кальция и менее, определяется суперпозицией сорбционных свойств носителя и гигроскопичной соли, а

при содержании хлорида кальция 11 мас.% и более – только поглощением воды нанесенной солью.

2. По результатам исследования статики сорбции воды из бензола определено, что содержание хлорида кальция в композитном материале $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, оптимальное для осушки углеводородных жидкостей, составляет 0.29 г на 1 см³ пор носителя, или 17.5 мас.% для носителя с удельным объемом пор 0.7 см³/г. Такое содержание гигроскопичной соли обеспечивает максимальную величину сорбции и исключает вытекания гигроскопичного раствора за пределы пористого пространства матрицы.

3. В результате экспериментального исследования динамики сорбции воды из бензола, ББФ и СПП показано, что сорбент $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ способен осуществлять глубокую осушку углеводородных жидкостей в динамическом режиме до остаточной влажности 1-10 м.м.д., не вызывая каталитических превращений непредельных углеводородов. При этом его динамическая сорбционная емкость может достигать 15-32 мас.%.

4. Методом математического моделирования определена зависимость коэффициента массопередачи сорбционного процесса от природы осушаемой среды, размера гранул сорбента, температуры и гидродинамики потока. Показано, что при скоростях потока жидкости более 0.2 м/мин для сорбента с диаметром зерна 3-4 мм лимитирующей стадией процесса сорбции является диффузия молекул воды в жидкой фазе, находящейся в порах сорбента.

5. Разработаны и внедрены в промышленную практику процессы осушки ППФ производительностью 15-30 т/ч, осушки СПП производительностью 10-30 т/ч и осушки н-гексана производительностью 20-40 т/ч.

Цитируемая литература

1. 1740351 US. Dehydration Substance / Isobe H. - 1929.
2. *Аристов Ю. И.* Селективные сорбенты воды для осушки воздуха: от пробирки до заводского адсорбера // Катализ в промышленности. - 2004. - №6. - С. 37–41.
3. 483389 SU B01D 53/28. Способ осушки газа / Орбова А. П., Прокофьев Я. Н., Барашкова К. Д. и др. - 1973471/23-4; Заявл. 07.12.73. - Оpubл. 05.09.75.
4. *Joshi S. Fair J. R.* Adsorptive Drying of Toluene // Industrial Engineering & Chemistry Research. - 1988. - V. 27. - P. 2078-2085
5. *Аэров М.Э.* Аппараты со стационарным зернистым слоем / М.Э. Аэров, О.М. Тодес, Д.А. Наринский. - Л.: Химия, 1979. - 176 с.
6. *Рид Р.* Свойства жидкостей и газов / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. - Л.: Химия, 1982. - 531 с.
7. *Лукин В.Д., Новосельский А.В.* Циклические адсорбционные процессы: теория и расчет. - Л.: Химия, 1989. - 256 с.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. *Булучевский Е.А.* Сорбенты типа «соль в пористой матрице» в процессах переработки углеводородов / Е.А. Булучевский, А.В.Лавренов, В.К.Дуплякин // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. - 2007. - Т. LI. - №4. - С. 85-91.

2. Прокопенко А.В. Опыт разработки и внедрения процесса осушки сжиженных продуктов пиролиза на производстве ЭП-300 / А.В. Прокопенко, С.И. Мячин, М.Н. Рогов, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2008. - № 4-5. - С. 96-99.

3. Булучевский Е.А. Осушка сжиженных продуктов пиролиза композитным сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: статика, динамика, моделирование / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2009. - Т. 45. - №5. - С. 551-555.

патенты Российской Федерации

4. С1 2290255 RU В01D53/28. Способ разделения и осушки продуктов пиролиза / Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Булучевский Е.А. (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). - №2005120946/15; Заявл. 04.07.2005. - Опубл. 27.12.2006.

5. С1 2379103 RU В01J20/08. Сорбент, способ его получения и способ осушки углеводородов / Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Финевич В.П., Дуплякин В.К. (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). - №2008130124/15; Заявл. 09.02.2006. - Опубл. 20.01.2010.

публикации в других изданиях

6. Булучевский Е.А. Новые сорбенты-осушители для процессов нефтепереработки и нефтехимии / Е. А. Булучевский, А. В. Лавренов, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2006. - № 5. - С. 19-21.

7. Булучевский Е.А. Адсорбционная осушка углеводородных жидкостей в процессах нефтепереработки и нефтехимии // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Σ : исследования, инновации, технологии». - Омск, 2010. - С. 37-38.

8. Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Сравнительное изучение селективных сорбентов воды типа “соль в пористой матрице” // Материалы II Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ ». - Омск, 2003. - С. 56.

9. Лавренов А.В. Разработка процесса осушки сжиженных продуктов пиролиза / А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, Е.М. Антонов, О.В. Маевская // Материалы II Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ ». - Омск, 2003. - С. 49.

10. Булучевский Е.А. Новые сорбенты для глубокой осушки продуктов нефтепереработки и нефтехимии / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». - Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. - С. 402-403.

11. Булучевский Е.А. Исследование сорбционных свойств систем “соль в пористой матрице” при осушке жидких углеводородов / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. - Казань, 2003. - Т.4. - С. 367.

12. Булучевский Е.А. Осушка жидких углеводородов сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, Е.М. Антонов, О.В. Маевская // Материалы III Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ ». - Омск, 2005. - С. 137.

13. Раткевич А.А. Осушка сжиженных газов с использованием хлориднокальциевого сорбента / А.А. Раткевич, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов // Материалы III Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ ». - Омск, 2005. - С. 168.

14. Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Новое поколение сорбентов-осушителей для процессов нефтехимии // Тезисы II Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». - Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив». - 2005. - С. 81.
15. Булучевский Е.А. Математическое моделирование процесса осушки жидких углеводородов сорбентами типа «соль в пористой матрице» / Е. А. Булучевский, О. А. Булучевская, А. В. Лавренов // Материалы IV Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Σ ». - Омск, 2007. - С. 87-88.
16. Булучевский Е.А. Математическое моделирование процесса осушки сжиженных продуктов пиролиза на сорбенте $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов, В.К. Дуплякин // Материалы XII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». - Москва-Клязьма, 2008. - С.119.

Подписано в печать 31.05.2011 г. Тираж 120 экз.

Печать трафаретная. Заказ 057.

Отпечатано в печатном цехе «Ризограф»

Тюменского аграрного академического союза

625003, г. Тюмень, ул. Республики, д. 7