

УДК 532.546+541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В СЛОЯХ АДсорбЕНТОВ. 2. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ФРОНТА АДсорбЦИИ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ АДсорбЕРАХ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ БИНАРНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ СИЛЬНО РАЗЛИЧАЮЩИЕСЯ ПО ПЛОТНОСТИ сорБИРУЕМЫЙ И НЕСОРБИРУЕМЫЙ КОМПОНЕНТЫ

Е.А. Макеев, В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец

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

Рассмотрены условия развития неустойчивости на фронте адсорбции при разделении бинарных газовых смесей в системе с верхним вводом разделяемой смеси. Получен модифицированный критерий Архимеда и вычислено его критическое значение, при достижении которого фронт адсорбции становится неустойчивым.

Стадия адсорбции — основная стадия получившего широкое распространение в промышленности процесса разделения газов методом короткоцикло-вой адсорбции (КЦА) [1, 2]. При фильтрации газа через слой адсорбента, обладающего избирательной сорбцией по отношению к различным компонентам, формируются переходные области с большими градиентами концентраций и температуры, называемые фронтами [1–4]. Размытие фронта, т.е. его расширение, приводит к снижению таких важных показателей, как чистота разделения смесей и производительность. Поэтому необходимо исследование всех встречающихся в производственной и лабораторной практике эффектов, способствующих этому размытию. Одной из причин размытия фронта является неустойчивость течения газа в области фронта. Неустойчивость при фильтрации газа через слой твердых частиц может возникнуть под действием различных факторов [5]. Например, в каталитических слоях причиной неустойчивости газового потока может служить изменение баланса сил вязкости и плавучести вследствие химического превращения [6, 7].

Для предотвращения локального псевдооживления и истирания гранул в крупных адсорберах исходную газовую смесь иногда подают в верхнее сечение вертикально расположенного адсорбера, а очищенный газ выводят через нижнее сечение [2]. В результате преимущественной адсорбции более тяжелого компонента в адсорбере реализуется инверсное по плотности распределение газа, что может привести к конвективной неустойчивости и, следовательно, размытию фронта адсорбции. В качестве приме-

ра можно указать на процесс выделения водорода методом КЦА из продуктов парофазного риформинга метана [8]. Настоящая работа посвящена определению критерия возникновения конвективной неустойчивости на фронте адсорбции при разделении газовой смеси, состоящей из легкого и сильнее сорбирующегося тяжелого компонента.

Постановка задачи. Рассмотрим изотермическое течение идеального двухкомпонентного газа в неподвижном слое крупнозернистого адсорбента. Предположим, что первый компонент адсорбируется, а второй — инертен. Пусть c_{gi} — мольная плотность i -го компонента в газовой смеси. Предположим, что в системе всегда устанавливается адсорбционное равновесие, и адсорбция первого компонента описывается линейным законом $c_{s1} = \Gamma c_{g1}$, где c_{s1} — мольная плотность первого компонента в твердой фазе, Γ — константа Генри. Укажем интервалы изменения параметров исследуемой системы: средняя по свободному сечению слоя скорость газа v_g и связанная с ней и порозностью слоя ϵ скорость фильтрации $w = \epsilon v_g$ не превосходят 0,1 м/с; проницаемость слоя χ достаточно велика, поскольку в зернистых слоях $\epsilon > 0,35$. Принимаем, что диаметр гранул $\delta > 5 \cdot 10^{-4}$ м; давление в слое $p_0 > 0,1$ МПа; характерный масштаб фронта $L < 1$ м. В этих условиях относительное изменение давления $\Delta p/p_0$ в области фронта мало и так же, как в теории конвективных движений, обусловленных температурной неравновесностью и межфазным массообменом [8, 9], газ можно считать несжимаемым. Отсюда следует, что полная мольная плотность фильтрующегося газа $c_0 = c_{g1} + c_{g2}$ является постоянной величиной, связанной с

p_0 и температурой T соотношением $c_0 = p_0/RT$, где R – универсальная газовая постоянная.

Стационарный фронт. Определим пространственное распределение мольной плотности адсорбирующегося компонента c_{g1} в условиях одномерного течения газа, движущегося вертикально вниз с заданными в удаленном на бесконечности входном сечении плотностью $c_{g1} = c_{10}$ и скоростью v_{in} (рис. 1). Предположим, что в рассматриваемой системе формируется стационарный фронт, движущийся вниз со скоростью v_f . Перейдем в подвижную систему отсчета, связанную с фронтом. В подвижной системе

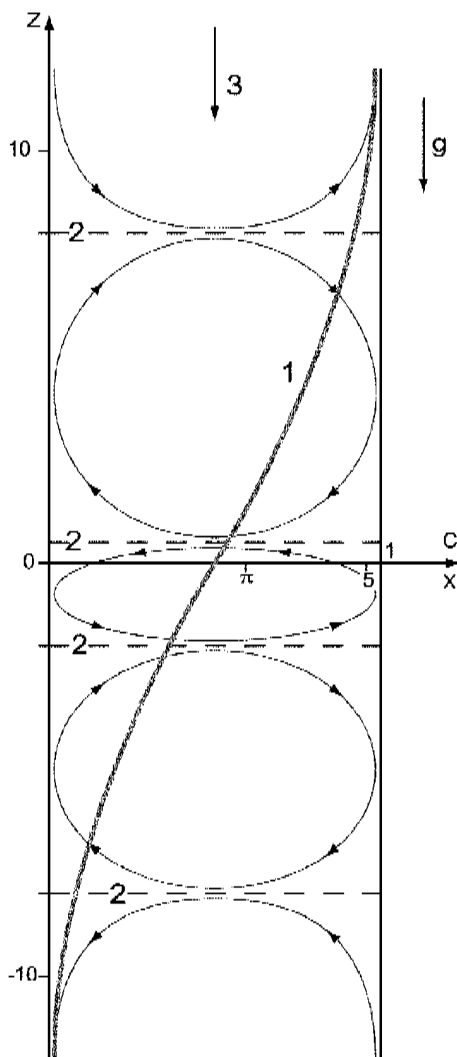


Рис. 1. Стационарный фронт и собственные движения газа, соответствующие $Ar_a = 18,05$ и $k = 0,605$ (показан полуэриод). По оси абсцисс отложены концентрация адсорбирующегося компонента c и горизонтальная координата x , g – вектор силы тяжести, z – вертикальная координата в слое: 1 – невозмущенный стационарный фронт адсорбции, 2 – границы вихревых зон, 3 – входной поток газа

координат с осью Z_1 , направленной вертикально вверх, скорость газа v_g при $Z_1 \rightarrow \infty$ равна $-v_0$, причем $v_0 = v_{in} - v_f$, а скорость адсорбента $v_s = v_f$ во всем слое. Из материального баланса адсорбирующегося компонента при $Z_1 \rightarrow \infty$ нетрудно получить выражение для скорости фронта $v_f = (v_{in} \cdot \epsilon) / (\epsilon + \gamma)$, где $\gamma = \Gamma(1 - \epsilon)$.

Если J_{gi} – мольный поток i -го компонента в газовой фазе, J_{s1} – мольный поток 1-го компонента, адсорбированного в твердой фазе, то из условия стационарности фронта следуют два уравнения

$$J_{g1} + J_{s1} = A_1, \tag{1}$$

$$J_{g2} = A_2, \tag{2}$$

где A_i – константы. Представим потоки компонентов в газовой фазе суммой конвективной и диффузионной составляющих, $J_{g1} = \epsilon v_g c_{g1} - E \cdot dc_{g1}/dz_1$, $J_{g2} = \epsilon v_g (c_0 - c_{g1}) + E dc_{g1}/dz_1$, где E – коэффициент продольной дисперсии. Поток первого компонента в твердой фазе представим в форме $J_{s1} = \gamma v_f c_{g1}$. Учитывая, что $c_{g1}(-\infty) = 0$, $c_{g1}(+\infty) = c_{10}$ и что производные на бесконечности принимают нулевое значение, вычислим константы $A_1 = 0$, $A_2 = -\epsilon(v_{in} - v_f)(c_0 - c_{10})$, что позволяет решить эти уравнения относительно c_{g1} и v_g . Решение стационарных уравнений (1) и (2), обозначенных индексом (0), запишем в безразмерном виде.

$$c^{(0)} = e^z(1+e^z)^{-1}, \tag{3}$$

$$u^{(0)} = -1 + \alpha(1+e^z)^{-1}, \quad u_s^{(0)} = \epsilon/\gamma. \tag{4}$$

При обезразмеривании стационарных уравнений (1), (2) введен характерный масштаб фронта $L = (E/v_{in})(\epsilon + \gamma)/(\alpha\epsilon\gamma)$ и характерная скорость фильтрующегося газа $v_0 = \gamma v_{in}/(\epsilon + \gamma)$. Здесь $z = z_1/L$, $\alpha = c_{10}/c_0$, $u^{(0)} = v_g/v_0$, $u_s = v_s/v_0$. График $c^{(0)}(z)$ симметричен относительно $c = 0,5$ (рис. 1). Отметим, что в работе [3] эти зависимости получены в результате решения более сложной нестационарной задачи в неподвижной системе координат.

Малые возмущения. В системе координат, связанной с фронтом, запишем уравнение сохранения импульса при движении газа [9]:

$$\rho \epsilon \frac{\partial \vec{v}_g}{\partial t} = -\nabla p - (\eta/\chi)(\vec{v}_g - v_s \vec{e}) - \rho g \vec{e}. \tag{5}$$

Здесь ρ – плотность газа, $\rho = \mu_1 c_{g1} + \mu_2 (c_0 - c_{g1})$, μ_i – молекулярные массы компонентов, p – давление, η – вязкость газа, \vec{e} – единичный вектор, направленный по вертикали вверх, g – ускорение силы тяжести. Уравнение сохранения массы инертного компонента можно представить в форме:

$$\epsilon \frac{\partial c_{g2}}{\partial t} + \text{div}[\epsilon(c_0 - c_{g1})\vec{v}_g + E \nabla c_{g1}] = 0. \tag{6}$$

Обозначив через σ удельный мольный поток адсорбирующегося компонента из твердой в газовую фазу, запишем уравнения сохранения массы этого компонента в газовой и твердой фазах в виде:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{g1}}{\partial t} + \text{div}[\varepsilon \vec{v}_g - E \nabla c_{g1}] = \sigma, \quad (7)$$

$$(1-\varepsilon) \frac{\partial c_s}{\partial t} + (1-\varepsilon) \text{div}(c_s v_s \vec{e}) = -\sigma. \quad (8)$$

Суммируя уравнения (6)–(8), получим:

$$\gamma \frac{\partial c_g}{\partial t} + \gamma_s \frac{\partial c_s}{\partial z_1} + \varepsilon c_0 \text{div}(\vec{v}_g) = 0. \quad (9)$$

Система уравнений (5), (6) и (9) является замкнутой относительно неизвестных c_g , \vec{v}_g , p . Используя масштабы: длины L , скорости v_0 , мольной концентрации c_0 , запишем эту систему в безразмерном виде:

$$S_1 \partial \vec{u} / \partial \tau = -\nabla \Pi - \vec{u} - \alpha \text{Ar}_a c \vec{e}, \quad (10)$$

$$S_2 \partial c / \partial \tau = \text{div}[(1 - \alpha c) \vec{u} + \alpha^2 \nabla c], \quad (11)$$

$$S_3 \partial c / \partial \tau = -\alpha \partial c / \partial z - \text{div}(\vec{u}), \quad (12)$$

$$\text{Ar}_a = p_0 \mu_2 \chi(\beta-1)g(\varepsilon+\gamma)/(RT \eta v_{in} \gamma). \quad (13)$$

Здесь Ar_a – модифицированное число Архимеда, S_i – числа Струхала, вид которых для дальнейшего изложения не существен, τ , Π , \vec{u} , c – безразмерные время, давление, скорость газа, мольная концентрация адсорбтива, $\beta = \mu_1/\mu_2$. Непосредственной подстановкой нетрудно убедиться, что функции (3) и (4) $c^{(0)}(z)$ и $u^{(0)}(z)\vec{e}$ удовлетворяют стационарной форме уравнений (11), (12), а подстановка их в стационарную форму уравнения (10) позволяет найти стационарное распределение давления $\Pi^{(0)}(z)$. Естественно принять функции $c^{(0)}(z)$, $u^{(0)}(z)\vec{e}$ и $\Pi^{(0)}(z)$ за невозмущенное стационарное решение задачи (10)–(12).

Представим решение задачи (10)–(12) в виде суммы невозмущенного стационарного решения и малого возмущения, обозначаемого индексом ($'$)

$$\Pi = \Pi^{(0)} + \Pi', \quad (14)$$

$$c = c^{(0)} + c', \quad (15)$$

$$u = u^{(0)}\vec{e} + \vec{u}', \quad (16)$$

где Π' , \vec{u}' , c' – малые возмущения стационарного состояния, исчезающие вдали от фронта. Подставив выражения (14)–(16) в уравнения (10)–(12), после линеаризации получим линейную систему уравнений (система не приведена по причине ее громоздкости) относительно малых возмущений Π' , \vec{u}' , c' . Частные решения этой системы пропорциональны функции $\exp(-\lambda t)$, где λ – действительный декремент, определяющий эволюцию монотонных возмущений. Значение $\lambda = 0$ соответствует нейтральным возмуще-

ниям и определяет в пространстве параметров поверхность, отделяющую область устойчивых состояний $\lambda > 0$ от области неустойчивости $\lambda < 0$. Подставляя общий вид частного решения в полученную систему уравнений и положив $\lambda = 0$, после некоторых преобразований получим линейную систему уравнений, описывающую нейтральные стационарные возмущения:

$$-\nabla \Pi' - \vec{u}' - \alpha \text{Ar}_a c' \vec{e} = 0, \quad (17)$$

$$\text{div}[(1 - \alpha c^{(0)}) \vec{u}' - \alpha u^{(0)} c' \vec{e} + \alpha^2 \nabla c'] = 0, \quad (18)$$

$$\alpha \partial c' / \partial z + \text{div}(\vec{u}') = 0. \quad (19)$$

Рассматривая возмущения в безграничном пространстве, ограничимся нормальными возмущениями, периодическими вдоль горизонтальных осей x и y :

$$c' = C \Psi, \quad (20)$$

$$u'_z = U \Psi, \quad (21)$$

$$\Pi' = n \Psi, \quad (22)$$

$$\Psi = \exp(ik_1 x + ik_2 y), \quad (23)$$

где u'_z – вертикальная компонента возмущения скорости; C и U – амплитуды соответствующих возмущений, зависящие только от координаты z ; k_1 , k_2 – волновые числа. С целью исключения Π' и горизонтальных составляющих скорости применим к (17) оператор rot rot [9, 10] и, используя (18), (19), получим уравнение, содержащее лишь амплитуду концентрационных возмущений C :

$$\sum_{n=0}^4 A_n \frac{d^n C}{dz^n} = 0, \quad (24)$$

где $A_0 = k_2[2(1 + chz)k^2 - 2chz - \text{Ar}_a - 1]$, $A_1 = [2(1 - 3k^2)shz]$, $A_2 = 2[1 + 3chz - 2(1 + chz)k^2]$, $A_3 = 6shz$, $A_4 = 2(1 + chz)$ при $z \rightarrow \pm \infty$, $C \rightarrow 0$. Здесь $k = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}$.

Однородная линейная задача (24) – задача о собственных значениях. Собственными числами (при фиксированном параметре k) являются критические значения модифицированного критерия Архимеда Ar_a , при которых существуют ненулевые решения, являющиеся собственными функциями задачи. Из постановки задачи (24) следует, что единственным параметром, определяющим устойчивость, является Ar_a . Особо отметим, что коэффициент продольной дисперсии E и безразмерная концентрация адсорбтива на входе в адсорбер α , влияющие на ширину фронта адсорбции и скорость развития возмущений, не входят в Ar_a и поэтому с возникновением неустойчивости не связаны.

Для нахождения собственных значений Ar_a задачи (24) применим метод Галеркина [9]. В качестве

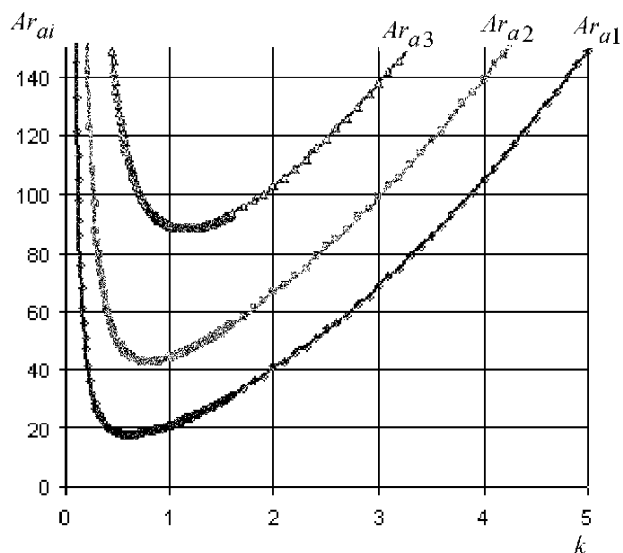


Рис. 2. Нейтральные кривые, соответствующие первым трем уровням неустойчивости

ортонормированного базиса используем систему функций параболического цилиндра φ_i [11], связанных с полиномами Эрмита. Подставив аппроксимацию $C = \sum_{i=1}^n b_i \varphi_i$ в (24) и заменив равенство нулю требованием ортогональности левой части (24) к базисным функциям φ_r , получим однородную линейную систему уравнений относительно констант b_r . Условием существования ненулевых решений является равенство нулю определителя системы, которое можно рассматривать как уравнение относительно Ar_a . Для решения этого уравнения применен программный комплекс MAPLE. Максимальное число используемых в расчете функций φ_i равнялось 52. Расчет показал, что каждому значению k соответствует последовательность положительных корней Ar_{ai} , являющихся собственными значениями задачи (24).

На рис. 2 показаны нейтральные кривые, соответствующие первым трем уровням неустойчивости. Минимальное критическое значение ($Ar_{a\ min} = 18,05$) достигается при $k_{min} = 0,605$. Таким образом, при $Ar_a > 18,05$ фронтальная адсорбция теряет устойчивость по отношению к возмущениям с волновым числом $k_{min} = 0,605$. Собственная функция $C(z)$, соответствующая найденным критическим параметрам, несимметрична относительно $z = 0$ и содержит три экстремума. Течение, соответствующее этой собственной функции и потому наиболее опасное с точки зрения потери устойчивости, состоит из трех замкнутых вихрей, расположенных в области фрон-

та (рис. 1) и двух вихрей, замкнутых на $+\infty$ и $-\infty$. В области $\Gamma < \epsilon$ с увеличением коэффициента Генри Γ параметр Ar_a быстро убывает, т.е. адсорбция оказывает стабилизирующее воздействие, однако в наиболее интересном случае сильной адсорбции $\Gamma \gg 1$ коэффициент Генри выпадает из числа параметров, определяющих устойчивость. Поскольку вязкость η слабо зависит от давления, то p_0 наряду с χ, β, g является дестабилизирующим фактором, вместе с тем с ростом скорости газа на входе в слой v_{in} система становится более устойчивой. Собственные движения газа, соответствующие более высоким уровням неустойчивости, аналогичны показанным на рис. 1, однако с ростом номера уровня неустойчивости растет вертикальный масштаб вихрей.

Пример. Рассмотрим процесс выделения водорода из смеси водорода и двуокиси углерода в адсорбере, заполненном активированным углем, селективно сорбирующим двуокись углерода. В этом примере $\beta = 22, \mu_2 = 2$ кг/кмоль, $R = 8,314$ Дж/кмоль·К, $T = 273$ К, $g = 9,81$ м/с², $\Gamma \gg 1, p_0 = 10^6$ Па, $\eta = 10^{-5}$ Па·с, диаметр гранул адсорбента $\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ м, порозность слоя адсорбента $\epsilon = 0,38$. Проницаемость слоя адсорбента χ может быть вычислена согласно формуле Козени $\chi = \epsilon^2 \delta^2 / [150(1 - \epsilon)^2]$ [2, 12]. Из условия $Ar_a > 18,05$ следует, что неустойчивость имеет место при $v_{in} < 10^{-2}$ м/с. С другой стороны, если проницаемость слоя возрастает, соответственно увеличивается максимальное значение v_{in} , при котором наступает неустойчивость.

Таким образом, при фильтрации через слой адсорбента (вниз вдоль вертикали) бинарной газовой смеси, содержащей легкий инертный и тяжелый адсорбирующийся компоненты, плотность газа, расположенного над фронтом адсорбции, превосходит плотность ниже расположенного инертного компонента. В результате анализа устойчивости этой системы получен модифицированный критерий Архимеда и вычислено его критическое значение, при достижении которого фронт адсорбции становится неустойчивым. В случае слабой адсорбции, когда основная масса адсорбируемого компонента находится в газовой фазе, фронт в широкой области параметров оказывается неустойчивым. В наиболее интересном для практики случае, когда основная масса этого компонента находится в адсорбированном состоянии, неустойчивость имеет место при достаточно медленной фильтрации через слой адсорбента с большой проницаемостью (это может быть, например, крупнозернистый слой или слой с регулярной упаковкой зерен).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knaebel K.S., Hill F.B.* // Chem. Eng. Sci. 1985. **40**. P. 2351.
2. *White D.H., Barkley Jr., Barkley P.G.* // Chem. Eng. Progr. 1989. **85**. P. 25.
3. *Шай Г.* Основы хроматографии газов. М., 1962.
4. *Зеленко В.Л., Хейфец Л.И.* // Докл. РАН. Сер. химич. 2005. **400**. С. 645.
5. *Benneker A.N., Kronberg A.E., Post J.W., Van Der Ham A.G.J., Westerterp K.R.* // Chem. Eng. Sci. 1996. **51**. P. 2099.
6. *Nguyen D., Balakotaiah V.* // Proc. Roy. Soc. L., 1995. A **450**. P. 1.
7. *Balakotaiah V., Chang H.C.* // Phil. Trans. Roy. Soc. L., 1995. A **351**. P. 39.
8. *Sircar S., Golden T.C., Rao M.B.* // Carbon. 1996. **34**. P. 1.
9. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., 1972.
10. *Зеленко В.Л.* // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 1994. № 1. С. 65.
11. *Янке Е. и др.* Специальные функции. М., 1977. С. 149.
12. *Иоффе И.И., Письмен Л.М.* Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд. 2-е. Л., 1972. С. 203.

Поступила в редакцию 18.07.05

MODELLING OF THE DYNAMIC EFFECTS IN THE ADSORBENT BEDS. 2. THE ADSORPTION FRONT INSTABILITY IN THE VERTICAL BEDS WITH THE SORBED AND NON-SORBED GAS MIXTURE COMPONENTS DIFFER IN DENSITY

Ye.A. Makeev, V.L. Zelenko, L.I. Kheifets

(Division of Chemical Technology and New Materials)

It was considered the conditions of the instability evolution on the adsorption front in the system with upper feeding. It was found the modified Archimed criterion and calculated the its critical value of the instability initiations.