

УДК 541.183+66.071.7+621.694.2

ПОВЫШЕНИЕ ЧИСТОТЫ ПРОДУКТА ЗА СЧЕТ ЭНЕРГИИ СБРОСОВОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДСОРБЦИИ

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

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

В статье на основе равновесной модели применительно к процессу КЦА показано, что с уменьшением давления на стадии регенерации загрязненность продуктового газа линейно убывает. Чтобы уменьшить давление на стадии регенерации предлагается использовать энергию сбросового газа, направляя поток сбросового газа в газовый эжектор. Предложена принципиальная схема процесса КЦА с эжектором.

Введение

Отличительной чертой метода короткоциклового адсорбции (КЦА) при всем многообразии технологических решений является различие давлений, при которых происходит избирательная адсорбция, т.е. разделение компонентов газовой смеси, и десорбция оставшегося компонента, приводящая к регенерации адсорбента [1]. В основе метода лежит термодинамический цикл, основными составляющими которого являются стадия избирательной адсорбции одного из компонентов исходной газовой смеси, осуществляемая при давлении p_a , и стадия регенерации адсорбционно-го слоя, выполняемая путем сброса этого компонента при меньшем давлении p_0 [1, 2]. Благодаря малой инерционности регенерации адсорбента метод КЦА находит весьма широкое применение в технологии [3, 4]. Недостатком метода КЦА является относительно невысокая чистота продукционного газа. Например, при получении кислорода из воздуха в современных установках КЦА содержание азота в продуктивном газе, как правило, не меньше 2,5%, и для получения более чистого продукта приходится пропускать полученную газовую смесь через дополнительную установку КЦА, что приводит к снижению эффективности составного цикла. Представляет интерес исследование таких форм организации КЦА, при которых будет повышаться чистота продуктового газа без существенных дополнительных затрат энергии.

Влияние относительного перепада давления на чистоту продукта

Основными стадиями безнагревной КЦА являются: адсорбция, десорбция и заполнение адсорбера

продуктовым газом, иногда схему КЦА дополняют стадией продувки адсорбера продуктовым газом [1]. На стадии адсорбции исходная газовая смесь поступает в адсорбер, первоначально заполненный продуктовым газом до давления p_0 . Адсорбция протекает при практически постоянном давлении p_0 и сопровождается образованием "острого" стационарного фронта, ширина которого $l \ll L$, где L – длина адсорбера. Влияние конструкционных и режимных параметров на длину фронта, а также конвективная неустойчивость фронта исследованы в работах [5, 6]. В работах [7, 8] рассчитано производство энтропии в области фронта адсорбции.

Фронт адсорбции разделяет объем адсорбера на две области. Перед фронтом состав газа соответствует составу продуктового газа, позади фронта состав газа совпадает с составом исходной газовой смеси. Следовательно, в конце стадии адсорбции парциальное давление i -го компонента ($i = 1, 2$) в газовой фазе $p_{0i} = RTc_{0i}$, где $R = 8,314$ кДж/моль·К, T – температура (К), c_{0i} – мольная концентрация i -го компонента ($i = 1, 2$) в исходной газовой смеси. Полное давление газа в адсорбере на стадии адсорбции $p_0 = p_{01} + p_{02}$. Десорбция проводится при давлении p_1 , меньшем, чем p_0 . Важным параметром, характеризующим КЦА, является отношение

$$\alpha = \frac{p_1}{p_0} < 1.$$

Для того чтобы найти зависимость $\beta(\alpha)$, где β – мольная доля первого (примесного) компонента в продуктивном газе, рассмотрим изотермический процесс. Определим мольную концентрацию i -го компонента c_{1i} в газовой фазе адсорбера объема V_0 после

завершения стадии десорбции, предполагая, что адсорбент находится в равновесии с газом, вытекшим из адсорбера во внешний объем V_1 при давлении p_1 . При рассмотрении линейной адсорбции можно составить материальный баланс i -го компонента:

$$(\varepsilon + \chi_i(1-\varepsilon))V_0c_{0i} = (\varepsilon + \chi_i(1-\varepsilon))V_0c_{1i} + V_1c_{1i},$$

$$i = 1, 2, \quad (1)$$

где ε – порозность слоя, χ_i – константа Генри i -го компонента.

По определению α можно представить как

$$\frac{c_{11} + c_{12}}{c_{01} + c_{02}} = \alpha. \quad (2)$$

Решая линейную систему алгебраических уравнений (1) – (2) относительно c_{11} , c_{12} , V_1 , получаем

$$c_{11} = \frac{c_{01}}{2} \cdot d \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4\alpha}{\gamma(1-k)d^2}}\right),$$

$$c_{12} = \frac{\alpha c_{01}}{\gamma} - c_{11}, \quad (3)$$

где $d = 1 + \frac{k}{\gamma(1-k)} + \frac{\alpha}{\gamma}$, $k = \frac{k_2}{k_1}$, $k_i = \varepsilon + \chi_i(1-\varepsilon)$,

$$\gamma = \frac{c_{01}}{c_{01} + c_{02}}.$$

Число молей i -го компонента m_{1i} , которые будут находиться в адсорбере после завершения стадии десорбции, можно представить в виде $m_{1i} = V_0k_i c_{1i}$. В случае $\alpha \ll 1$ после линеаризации соотношений (3) по α получаем:

$$m_{11} = \frac{V_0c_{01}k_1\alpha}{\gamma(1-k) + k}, \quad m_{12} = \frac{V_0c_{01}k_1k^2(1-\gamma)\alpha}{\gamma(\gamma(1-k) + k)}. \quad (4)$$

На стадии заполнения адсорбера до исходного давления p_0 в адсорбер подается M молей продуктового газа, в котором мольная доля примесного компонента равна β . Обозначив через m_{2i} число молей i -го компонента, содержащегося в адсорбере после завершения стадии заполнения, можно записать

$$m_{2i} = m_{1i} + \beta M, \quad m_{22} = m_{12} + (1 - \beta)M.$$

С другой стороны, $m_{2i} = k_i c_{2i} V_0$,

где c_{2i} – мольная концентрация i -го компонента в газовой фазе адсорбера после завершения стадии заполнения.

Для определения β и M необходимо составить два уравнения. Первое уравнение является следствием условия, что давление после завершения стадии заполнения равно давлению исходной газовой смеси, поступающей в адсорбер на стадии адсорбции, т.е. $c_{21} + c_{22} = c_{01} + c_{02}$, что можно представить, воспользовавшись (4), как

$$\frac{(\gamma + (1-\gamma))\alpha}{\gamma(\gamma(1-k) + k)} + x\left(\beta + \frac{1-\beta}{k}\right) = \frac{1}{\gamma}, \quad (5)$$

где $x = M/(k_1V_0c_{01})$. Второе уравнение является следствием условия совпадения составов газа в адсорбере после завершения стадии заполнения и продуктового газа, т.е. $c_{21} = \beta(c_{01} + c_{02})$, что можно представить как

$$\frac{\alpha}{\gamma(1-k) + k} + \beta x = \frac{\beta}{\gamma}. \quad (6)$$

Для рассматриваемого случая малых α и β из (5) и (6) следует итоговая формула

$$\beta = \frac{\alpha\gamma}{(1-k)(k + \gamma(1-k))}. \quad (7)$$

Видно, что с уменьшением α линейно уменьшается β , т.е. загрязненность продуктового газа. При разделении газов с близкими адсорбционными свойствами ($k \approx 1$), как показано в [6], возрастает толщина фронта, и для достижения требуемой чистоты продукта вместе с уменьшением величины α необходимо увеличивать длину адсорбера для того, чтобы в относительных единицах фронт был достаточно тонким.

Следует заметить, что на практике загрязненность продуктового газа ниже, чем рассчитанная в соответствии с (7). Это связано с тем, что в процессе выполнения стадии заполнения в адсорбере реализуется неравномерное распределение примесного компонента по длине слоя адсорбента. Поэтому в начале стадии адсорбции чистота продуктового газа выше, чем в среднем, вследствие чего более раннее включение стадии адсорбции приводит к получению более чистого продукта, однако при этом уменьшается активный объем адсорбера и снижается эффективность. Продувка адсорбера продуктовым газом также приводит к некоторому повышению чистоты продукта, но при этом одновременно снижается производительность. Таким образом, соотношение (7) можно рассматривать как верхнюю оценку загрязненности продукта.

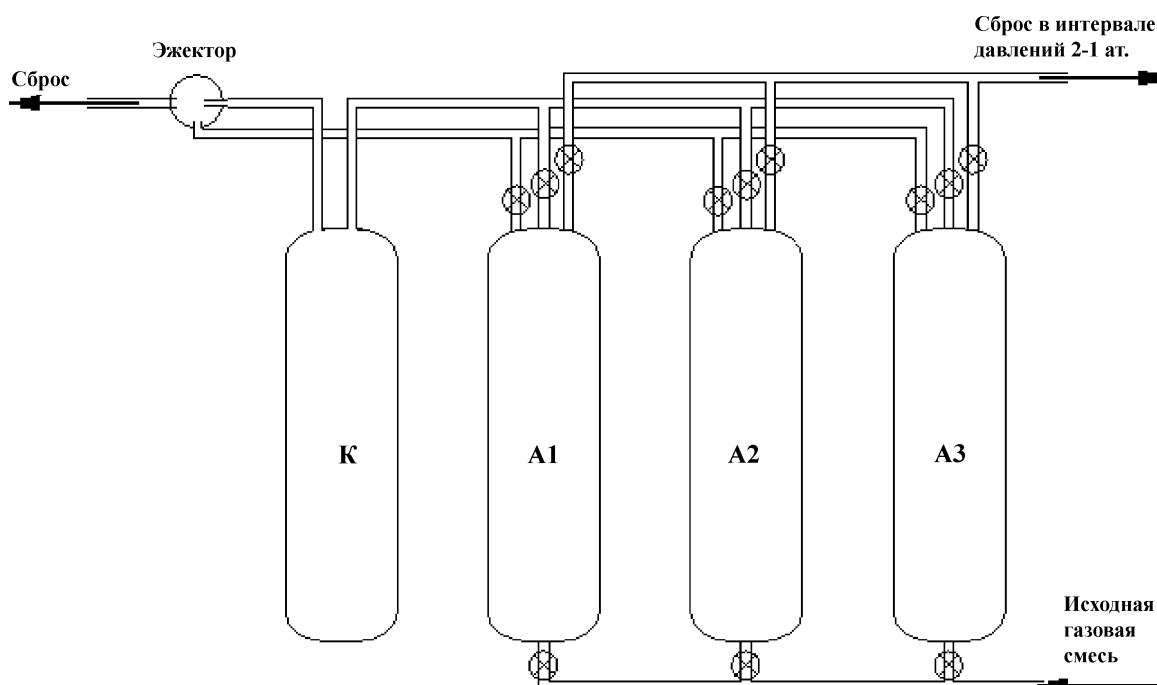
Схема КЦА с газовым эжектором

Известно, что для понижения давления на стадии десорбции в схемах КЦА используют вакуумные насосы [9], что приводит к увеличению энергетических затрат. Для снижения величины параметра α можно использовать энергию струи сбрасываемого газа, направляя ее в газовый эжектор, который, будучи подключен к адсорберу на стадии десорбции, обеспечит снижение давления. На рисунке представлена принципиальная схема КЦА, состоящего из трех адсорберов и эжектора, при условии $p_0 > 2$ ат. При использовании дозвукового эжектора давление на входе в эжектор равно 2 ат [10]. Стадия десорбции выполняется в три этапа. В начале стадии десорбции в области давлений $2 < p < p_0$ ат сбрасываемый газ направляется в резервуар накопитель (газовый коллектор) с давлением ~ 2 ат. Коллектор служит источником газа для эжектора. В середине стадии десорбции в области давлений $1 < p < 2$ ат газ сбрасывается в окружающую среду, минуя линию эжектора. И, наконец, при $p < 1$ ат адсорбер подключается к эжектору, создающему вакуум порядка 10^{-2} ат, что позволяет умень-

шить величину параметра α до $\sim 10^{-3}$ и, таким образом, уменьшить загрязненность β до $\sim 10^{-2}$.

В представленной на рисунке схеме стадии регенерации КЦА сброс газа осуществляется с торца адсорбера. Время регенерации при такой организации сброса газа может оказаться неприемлемо большим вследствие значительного гидравлического сопротивления слоя вдоль оси адсорбера. Это время можно уменьшить путем организации сброса газа через боковую поверхность. Выбор конкретной схемы организации сброса газа определяется требуемой продолжительностью стадии регенерации, которая должна быть согласована с временем рабочего цикла КЦА. В приближении полубесконечного адсорбера в работе [11] получена формула зависимости времени регенерации от режимных и конструктивных параметров КЦА

$$t_L = 45,3 \cdot \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)^2 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\chi \mu L^2}{\Delta p \cdot d_p^2} \times \left[\left(\frac{p}{\Delta p}\right)^2 - \left(\frac{p_0}{\Delta p}\right)^2 \right]^{-2}, \quad (8)$$



Стадия регенерации проходит в 3 этапа: сброс части газа в газовый коллектор К до давления, равного давлению в коллекторе (2 ат); сброс газа в атмосферу (до атмосферного давления); сброс газа при низком давлении, создаваемом эжектором, питающимся газом из коллектора; А1, А2, А3 – адсорберы

где t_L – время, в течение которого давление в сечении слоя адсорбента, расположенного на расстоянии L от сечения выхода газа, уменьшится до некоторой величины p , ε – порозность слоя, d_p – диаметр зерна адсорбента, Δp – разница между давлением в начале регенерации и давлением во внешней среде. Величина L зависит от способа организации сброса газа: если сброс газа осуществляется через торцевое сечение, то L близко к половине длины слоя адсорбента; если сброс осуществляется через боковую поверхность адсорбера, то L близко к радиусу слоя.

Выводы

1. На основе равновесной модели применительно к процессу КЦА показано, что с уменьшением давления на стадии регенерации линейно убывает загрязненность продуктового газа.

2. С целью уменьшения давления на стадии регенерации последнюю рекомендуется проводить в 3 этапа. Для снижения давления на 3-м этапе стадии регенерации предложено использовать газовый эжектор, через который пропускается сбросовый газ. Представлена принципиальная схема процесса КЦА с эжектором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption. N.Y., 1994.
2. White D.H., Barkley P.G. // Chem. Eng. Progr. 1989. **85**. P. 25.
3. Banerjee R., Narayankhedkar K.G., Sukhatme S.P. // Chem. Eng. Sci. 1990. **45**. P. 467.
4. Sircar S., Golden T.C., Rao M.B. // Carbon. 1996. **34**. P. 1.
5. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. М., 1963.
6. Зеленко В.Л., Макеев Е.А., Хейфец Л.И. // Изв. РАН. Механика жидкости и газа. 2006. № 3. С. 77.
7. Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. // Докл. РАН. Сер. Химия. 2005. **400**. № 2. С. 11.
8. Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 37.
9. http://www.criotech.ru/linde_ksa_1.shtml.
10. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. М., 1976.
11. Макеев Е.А., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. Научн. конфер. «Ломоносовские чтения». Секция Химия, 18–25 апреля 2006 г. Тез. докл. М., 2006. С. 24.

Поступила в редакцию 05.10.06

PRODUCT PURITY INCREASE AT THE EXPENSE OF ENERGY OF THE EXHAUST GAS IN THE PRESSURE SWING ADSORPTION PROCESS

Ye.A. Makeyev, V.L. Zelenko, L.I. Heifets

(Division of Chemical Technology and New Materials)

It has been shown that purity of the product gas increases while ratio of gas pressure during the gas-vent step to gas pressure during the adsorption step, decreases. As applied to a series of the adsorbers operated in-parallel, this ratio is proposed to be reduced by means of the adsorber vacuumization during the gas-vent step with the help of ejection by using the exhaust gas flow, discharging from other adsorbers.