

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА АЛЮМООКСИДНЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

А.В. Ливанова

Научные руководители: к.х.н. Е.П. Мещеряков, профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF WATER VAPOR ON THE ALUMINA MATERIALS

A.V. Livanova

Scientific Supervisor's: Ph.D. E.P. Mescheryakov, Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

***Abstract.** In the present study has been investigated kinetic of the process of adsorption-desorption of water vapor on the surface of samples obtained on the basis of alumina. As a result of the evaluation of the adsorption capacity of the test samples, it was established that the adsorption capacity of the modified samples is higher by ~ 30 %. It was found that with increasing temperature the adsorption capacity for all samples with a stabilized surface decreases.*

Введение. Адсорбция паров воды из газовых потоков является важным технологическим процессом в нефтехимической промышленности, поскольку наличие влаги при низкой температуре приводит к образованию гидратов углеводородов, которые скапливаются в газопроводах и могут вызвать частичную или полную их закупорку [1]. На сегодняшний день существуют различные технологические приемы для предупреждения гидратных пробок, исходя из причин их возникновения. Экономически выгодным осушителем может послужить оксид алюминия, полученный центробежно-термической активацией гидрагиллита с последующим щелочным модифицированием ионами натрия и калия [2].

подавляющее большинство процессов очистки осуществляется в слое адсорбента. Однако насыщение адсорбатом каждой частицы адсорбента, находящегося в адсорбере, зависит от скорости диффузии поглощаемых молекул внутри гранулы, которая в конечном итоге при определенном гидродинамическом режиме определяет интенсивность массообмена. Поэтому актуальность исследования заключается в изучении процесса адсорбции на гранулах оксида алюминия. Целью данной работы являлось изучение кинетики процессов взаимодействия паров воды с поверхностью многофазных образцов на основе оксида алюминия.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были использованы четыре типа материалов на основе оксида алюминия, полученных центробежно-термической активацией гидрагиллита, с последующим щелочным модифицированием (таблица 1). Величину адсорбционной емкости алюмооксидных осушителей по отношению к парам воды оценивали с помощью адсорбционной установки с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра. Кинетику адсорбции паров воды на алюмооксидных осушителях и скорость отработки адсорбционной емкости этих гранул изучали,

используя единичные гранулы адсорбента и слой, толщиной в одну гранулу (фракция 1–0,5 мм). Для описания кинетики поглощения вещества использовали формулу Глюкауфа [3]:

$$da/dt = \beta(a^* - a) \quad (1)$$

с начальными условиями:

$$t=0: a = 0.$$

где a^* - величина поглощения, равновесная с текущей концентрации вещества в потоке на внешней поверхности гранул; a – текущая величина адсорбируемого вещества, β – кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, c^{-1} ; t – время, с.

Данное уравнение является эмпирическим приближением уравнения внутридиффузионной кинетики, описывающее диффузию вещества в порах отдельной гранулы адсорбента:

$$da/dt = \text{div}(D_e \text{grad } C),$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий массообмен в зерне; C – концентрация адсорбируемого вещества.

Уравнение Глюкауфа используется в том числе и для расчета кинетики адсорбции воды гидрофильными сорбентами в случае, когда процесс лимитируется внутренней диффузией [4]. Сравнение результатов расчета по уравнению (1) с экспериментальными данными представлены на рисунке 1, а, параметры уравнения приведены в таблице 1. Из экспериментальных данных видно, что адсорбционная емкость выше у модифицированных образцов (А-3-На, А-4-К), чем у исходного образца А-2 и образца сравнения А-1.

Таблица 1

Величина параметров уравнения Глюкауфа для образцов сорбентов А-1...А-4-К

Образец	Фазовый состав	Содержание модифиц. добавок (ИСП), % масс.	$S_{уд}$, м ² /г	a_m , г/г адсорбента	β , с ⁻¹
А-1	($\gamma+\eta$)- Al ₂ O ₃ , χ -Al ₂ O ₃ , бемит	0,98 Na; 0,04 К	295±29	0,177	0,057
А-2	(γ+η)-Al ₂ O ₃ χ -Al ₂ O ₃	0,12 Na; 0,02 К	258±25	0,197	0,055
А-3-На		2,1 Na; 0,03 К	272±27	0,278	0,029
А-4-К		0,11 Na; 2,2 К	249±24	0,285	0,033

Для исследуемых образцов установлена высокая стабильность в многократных циклах адсорбции-десорбции при повышенном давлении на пилотной адсорбционной установке в условиях, моделирующих промышленные, и возможность достижения в процессе сушки минимальной температуры точки росы, равной –80 °С. На рис 1, б представлен график зависимости адсорбционной емкости образцов со стабилизированной поверхностью после многоцикловых испытаний адсорбция-десорбция паров воды [5] от температуры при максимальной влажности потока газа. Из данного графика видно, что с ростом температуры способность к адсорбции паров воды исследуемыми образцами падает. Важно отметить, что значения адсорбционной емкости модифицированных образцов (А-3-На, А-4-К) выше по сравнению с исходным образцом А-2.

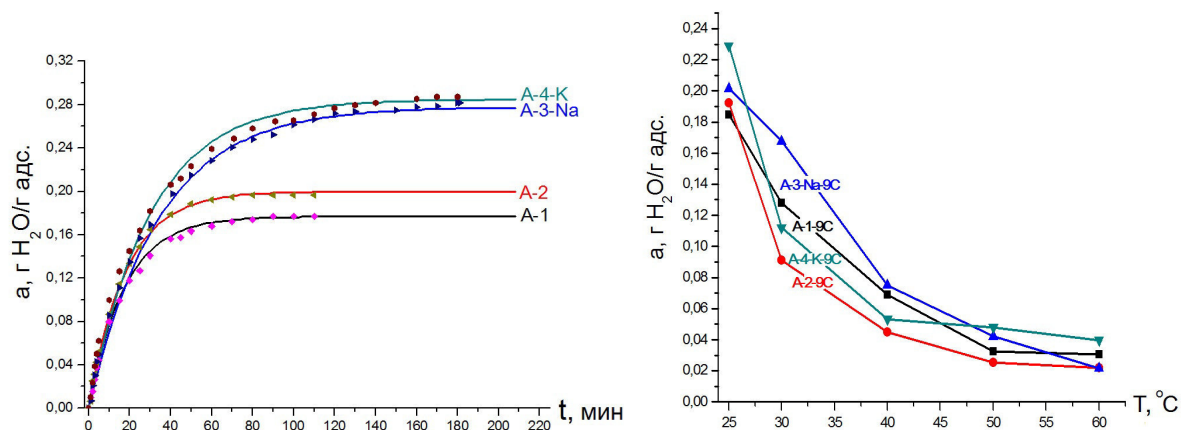


Рис. 1. а) сравнение результатов расчета по уравнению Глюкауфа (линии) с экспериментальными данными (точки); б) зависимость адсорбционной ёмкости образцов со стабилизированной поверхностью (после многоцикловых испытаний адсорбции-десорбции паров воды) от температуры.

Заключение. В результате исследований была проведена математическая обработка экспериментальных кинетических данных по кинетике адсорбции паров воды на поверхности исследуемых образцов. Выявлено, что наибольшей относительной скоростью адсорбции ($\sim 0,06 \text{ c}^{-1}$) обладают исходный образец (А-2) и образец сравнения (А-1). Скорость адсорбции модифицированных сорбентов приблизительно на 40% ниже скорости образцов А-1 и А-2. Однако, ёмкость сорбентов А-1 и А-2 составляет 0,18–0,20 г/г, а ёмкость образцов, модифицированных натрием и калием, выше на $\sim 30\%$. Следовательно, щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей. Многофазные образцы, подвергнутые щелочному модифицированию, могут быть перспективными для использования в качестве промышленных адсорбентов на нефтегазодобывающих месторождениях и нефтегазоперерабатывающих предприятиях.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Сергею Ивановичу Решетникову за помощь в разработке математической модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С. Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А., Носков А.С. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53 – №5. – С.673.
3. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1978. – 511 с.
4. Конанов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М. 319 с.
5. Зотов Р.А., Исупова Л.А., Данилевич В.В., Бабина А.А., Синельников А.Н., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Динамическая ёмкость при повышенном давлении осушителей на основе модифицированного оксида алюминия. Катализ в промышленности. 2016;16(5):6-13. DOI:10.18412/1816-0387-2016-5-6-13.