

Внутридиффузионная кинетика адсорбции углекислого газа на цеолитах

Е.П. Абакумов, А.С. Гузенберг, А.М. Рябкин, Г.Г. Савельев

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

Вопросы кинетики углекислого газа на цеолитах помимо научного имеют большое практическое значение для использования цеолитов при очистке воздуха от углекислого газа.

Нами были проведены эксперименты по снятию кинетических кривых на цеолитах *NaX* при сорбции углекислого газа из смеси с азотом и при сорбции чистого углекислого газа.

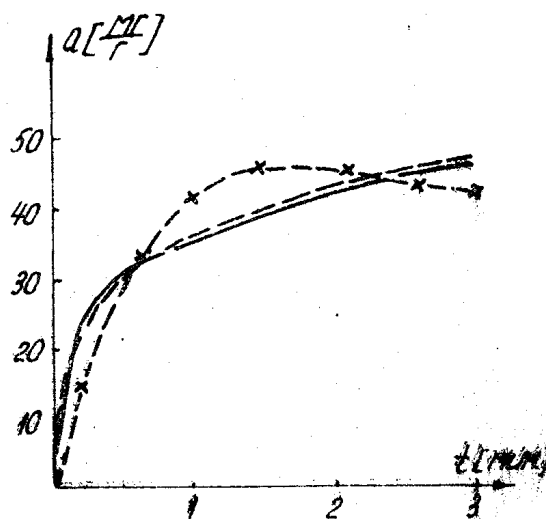
Эксперименты проводились на установке, разработанной на основе весов Мак-Бэна.

Для осуществления быстрой и непрерывной регистрации изменения веса процесс слежения был автоматизирован. Система автоматической регистрации состояла из осветителя, системы линз и зеркал, с помощью которых изображение нижнего конца спирали проектировалось на каретку самописца. На каретке самописца были укреплены два фотосопротивления типа ФСК, подключенные к усилителю самописца по мостовой схеме, так, что при различной освещенности фотосопротивлений, на входе самописца появлялся сигнал и каретка перемещалась. Полярность источника ЭДС подбиралась такой, что при затемнении правого фотосопротивления каретка отклонялась вправо, а левого - влево, т.е. каретка устанавливалась так, чтобы наиболее затемненное место находилось между фотосопротивлениями.

Эксперименты по сорбции чистого углекислого газа проводились на цеолите *NaX*-929 с диаметром гранул 2 мм, 1 мм и 4 мм при давлении 7,6 торр и с диаметром гранул 2 мм при

давлении 190 торр. Эксперименты по сорбции из смеси азота и углекислого газа проводились на цеолитах *NaX-929* и *NaX-740* с диаметром гранул 2 мм при давлении смеси 760 торр и парциальном давлении в ней углекислого газа 3,8 торр, 7,6 торр и 190 торр. Температура газа в экспериментах составляла $25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. При сорбции из смесей подбиралась такая скорость потока, при которой практически на кинетику сорбции не влиял внешний массообмен. Сорбенты, использованные в экспериментах - промышленные цеолиты серийного производства с гранулами цилиндрической формы. Вес экспериментального образца в чашечке не превышал 200 мг. Экспериментальные кривые приведены на графиках рис. 1, 2.

Рис. 1.
Кинетика сорбции CO_2 на
цеолитах *NaX* при
 $P_{\text{CO}_2} = 12,8$ торр.
— экспериментальная;
--- расчетная по ур-ю
 $a = a_0(1 - e^{-k_1 t^{k_2}})$;
—x— расчетная по ур-ю
 $a = k_1 t + k_2 t^2 + k_3 t^3 + k_4 t^4 + k_5 t^5$.



Для кинетических опытов с зерном или группой зерен уравнение кинетики сорбции имеет вид:

$$\frac{dq}{dt} = BV_n (C_0 - q) \quad (I)$$

Нами была проверена возможность применения данного уравнения для проведенных экспериментов.

Как указали Ю.С. Лезин и М.М. Дубинин [1], определение $\frac{dq}{dt}$ графическим дифференцированием экспериментальных кривых связано со значительными погрешностями. Для получения на-

дежных значений $\frac{da}{dt}$ экспериментальную кинетическую кривую необходимо описать соответствующими уравнениями. Для описания нами было использовано уравнение, близкое по форме к решению уравнения диффузии для линейной изотермы [2,3]

$$\gamma = 1 - e^{-\kappa_1 t^{\kappa_2}} \quad (2)$$

где $\gamma = \frac{a}{a_0}$, t - время, κ_1 и κ_2 - константы.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (2) проводилась с использованием ЭЦВМ м-220 методом определения параметров эмпирической формулы (4) с целью определения коэффициентов κ_1 и κ_2 . В таблице I приведены полученные значения коэффициентов κ_1 и κ_2 формулы (2) для описания каждой экспериментальной кривой.

Как видно из таблицы I, коэффициент κ_2 для всех экспериментов близок к 0,5 поэтому приближенно для кинетики сорбции углекислого газа на цеолитах NaX можно пользоваться формулой.

$$\gamma = 1 - e^{-\kappa_1 \sqrt{t}} \quad (3)$$

коэффициент которой можно получить при построении

$$\ln(1-\gamma) = f(\sqrt{t})$$

По формуле (2) с использованием ЭЦВМ по приведенным в таблице I коэффициентам были рассчитаны значения a с интервалом 2 сек до 180 сек. Как видно из графиков рис. 2, расчетные данные хорошо описывают экспериментальные результаты.

По полученным значениям a были рассчитаны значения $\frac{da}{dt}$ и значения равновесной концентрации y , используя вириальное уравнение адсорбции

$$y = a e^{\beta_1 + \beta_2 a + \beta_3 a^2} \quad (4)$$

где: $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ - константы, рассчитываемые по экспериментальным данным, для NaX-929 $\beta_1 = 0,3938$, $\beta_2 = 1,618$, $\beta_3 = 0,1256$; для NaX-740 $\beta_1 = 0,313$, $\beta_2 = 1,516$, $\beta_3 = -0,142$.

По рассчитанным данным были построены зависимости $\frac{da}{dt} = f(C_0 - y)$, которые должны были дать прямые линии в случае описания кинетики

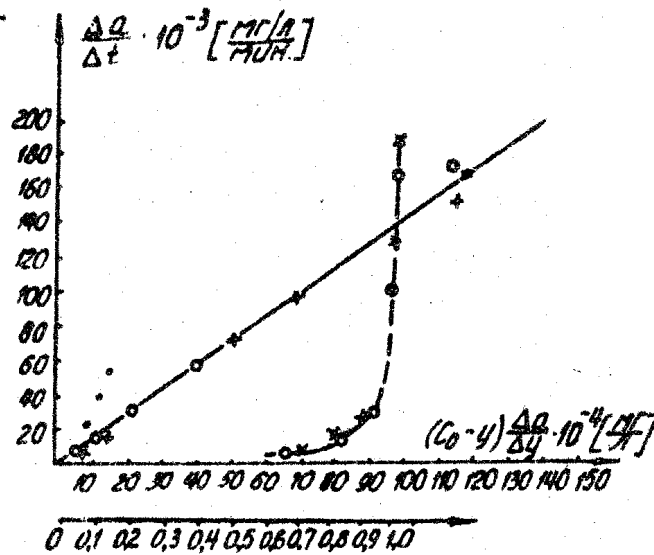
Таблица I

Цеолит	Газ	Гранула мм	P_{CO_2} торр.	K_I	K_2
Na x929	CO ₂	1	7,6	0,75	0,52
		2	7,6	0,73	0,48
		4	7,6	0,44	0,48
		2	190	0,73	0,45
	CO ₂ +N ₂	2	3,8	0,09	0,89
		2	7,6	0,09	1,05
Na x740	CO ₂ +N ₂	2	7,6	0,65	0,97
		2	190	0,44	0,63

Рис. 2.
Обработка экспериментальных результатов по уравнению

$$\frac{\Delta a}{\Delta t} = \beta_0 (C_0 - y) \frac{\Delta a}{\Delta y}$$

- + - $P = 660$ торр.
- o - $P = 165$ торр.
- - $P = 12,8$ торр.



нетики формулой (1). Однако явная криволинейность этих зависимостей указывает на то, что коэффициент $\beta_{ВН}$ является переменным. Коэффициент $\beta_{ВН}$ прямо пропорционален диффузионному коэффициенту и для линейной изотермы может быть выражен формулой (5)

$$\beta_{ВН} = \kappa D_e \cdot \Gamma \quad (5)$$

где κ — константа геометрической формы сорбента. Тогда для криволинейной изотермы, если обозначение $\kappa D_e = \beta_{0ВН}$, можно записать:

$$\beta_{ВН} = \beta_{0ВН} \cdot \frac{dq}{dy} \quad (6)$$

С учетом уравнения (6) уравнение (1) приводится к виду:

$$\frac{dq}{dt} = \beta_{0ВН} (C_0 - y) \frac{dq}{dy} \quad (7)$$

По рассчитанным величинам a и y /см. выше/ были рассчитаны величины $\Delta q / \Delta y$ и $(C_0 - y) \Delta q / \Delta y$. На рис. 2 представлены графики зависимости $\frac{\Delta q}{\Delta t} = f[(C_0 - y) \frac{\Delta q}{\Delta y}]$.

Как видно из этих графиков, полученные зависимости близки к прямолинейным для сорбции углекислого газа из смеси и для сорбции чистого углекислого газа при давлении 190 торр. Для сорбции чистого углекислого газа при малых давлениях зависимость остается несколько криволинейной, что можно объяснить другим характером течения во вторичной пористости при абсолютных давлениях и необходимостью в этом случае отдельного учета влияния вторичной пористости. Помимо указанного отсутствия полностью прямолинейной зависимости может быть связано с тем, что коэффициент $\beta_{ВН}$ может зависеть от степени заполнения сорбента, что в данной работе не учитывается. Экспериментальные данные укладываются на одну прямую, наклон которой соответствует $\beta_{0ВН}$ и для приведенных кривых $\beta_{0ВН} = 0,14$ /мин.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю.С.Лезин, М.М.Дубинин, ДАН СССР, 171, №2, 382 (1966).
2. Д.П.Тимофеев, Кинетика адсорбции, М., из-во АН СССР, 1962.
3. А.Н.Харин, И.Е.Ампилагов, Сб. "Хроматография, ее теория и применение", М., изд-во АН СССР, 267, 1960.