

Н. А. Самойлов (д.т.н., проф., в.н.с.)

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Научный исследовательский проектный институт нефти и газа «ПЕТОН»,
патентный отдел департамента науки и технологий
450071, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, 58; e-mail: naum.samoilov@yandex.ru

N. A. Samoilov

HIGH-TEMPERATURE ADSORPTION FROM LIQUID PHASE

Scientific Research Design Institute of Oil and Gas «PETON»
58, Prospekt Salavata Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; e-mail: naum.samoilov@yandex.ru

Представлен анализ явлений, которые могут привести к экстремальному повышению активности адсорбентов с ростом температуры жидкофазной адсорбции. Разработаны две модели аномальной адсорбции при повышенных температурах, обосновывающие возможность проявления экстремальной зависимости активности адсорбента от температуры процесса. Рекомендуются при экспериментальном исследовании адсорбционного процесса выполнять его не только при традиционных 20–40 °С, но и провести серию опытов при более высоких температурах для оценки возможного проявления аномальной адсорбции. Увеличение активности адсорбента по извлекаемой примеси при увеличении температуры процесса позволяет уменьшить загрузку адсорбента в адсорберы, что приведет к существенному ресурсо- и энергосбережению, поскольку опосредованно обеспечит снижение металлоемкости оборудования, расхода газа на регенерацию и энергозатрат на нее.

Ключевые слова: адсорбция; аномальная высокая температура; разделение углеводородов, математическое моделирование

An analysis of phenomena that can lead to an extreme increase in adsorbent activity with increasing liquid-phase adsorption temperature is presented. Two models of anomalous adsorption at elevated temperatures are developed, substantiating the possibility of an extreme dependence of adsorbent activity on process temperature. It is recommended that experimental studies of the adsorption process be conducted not only at the traditional 20–40 °C but also at higher temperatures to assess the potential for anomalous adsorption. Increasing adsorbent activity for the extracted impurity with increasing process temperature allows for a reduction in the adsorbent load in the adsorbers, leading to significant resource and energy savings, as it indirectly reduces equipment metal consumption, gas consumption for regeneration, and energy costs.

Key words: adsorption; anomalous high temperature; mathematical modeling; separation of hydrocarbons

При исследованиях влияния активного центра поверхности адсорбента и температуры процесса адсорбции на активность адсорбентов общепринятым является принцип снижения величины адсорбции при росте температуры. Увеличение температуры приводит к ослаблению Ван-дер-Ваальсовских сил взаимодействия адсорбируемой молекулы и росту подвижности молекул в адсорбционном слое. В данной ситуации вполне естественно смещение адсорбционного равновесия на однородной поверхности адсорбента при росте температуры в сторону противоположного про-

цесса – десорбции адсорбированных молекул из адсорбента. Строго говоря, и адсорбция, и десорбция есть лишь отражение равновесных состояний в конкретных термических условиях процесса. В связи с этим, абсолютно преобладающее количество исследований адсорбционных процессов проводится при комнатной температуре 20 °С (293 К). И все же изредка публикуются работы со сведениями о аномальном влиянии температуры на адсорбционный процесс – вначале с ростом температуры растет активность адсорбента и лишь при некоторой «критической температуре» она начинает уменьшаться. Можно выделить два характерных периода исследований процесса адсорбции,

Дата поступления 02.10.25

когда интерес к высокотемпературным исследованиям проявлялся особенно ярко.

Первый период (1960–1980-е гг.) связан с появлением нового класса адсорбентов. Синтетические и природные цеолиты, вызвали огромный интерес и оказали большое влияние как на развитие теоретических аспектов адсорбции, так и на решение прикладных задач и использование новых адсорбентов в промышленности. Второй период (с начала XXI в.) вызвал большое количество исследований, направленных на решение экологических проблем, в первую очередь, на удаление примесей CO_2 и SO_3 из горячих дымовых газов электростанций и металлургических предприятий.

Наиболее интересные публикации первого периода по проблемам высокотемпературной адсорбции сосредоточены в ряде препринтов и материалов ежегодных конференций, проводимых Советом по адсорбции АН СССР, особенно выступления в разделах дискуссий^{1–6}. Результаты исследований по адсорбции в мировой практике были обобщены в монографии Н.В. Кельцева⁷.

Наличие температурной аномалии при адсорбции на углях обнаружили М.М. Дубинин с сотрудниками^{1, 2, 8}, они показали, что при адсорбции паров 1,3,5-триэтилбензола на цеолите NaX максимальная величина адсорбции наблюдалась при 473 К, и аномальный характер адсорбции объяснялся авторами активированной адсорбцией. При адсорбции паров 1,3,5-триэтилбензола на цеолите NaX максимальная активность наблюдалась при 373 К, а на цеолите СаА – при 573 К, причем для цеолита СаА с диаметром входных окон структуры адсорбента 0.8 нм активированный характер адсорбции выражен особенно ярко (при температурах 273–473 К адсорбция 1,3,5-триэтилбензола практически не наблюдалась).

Существенную роль на увеличение активности адсорбентов по сорбируемым парам при росте температуры должна оказывать диффузия (при росте температуры процесса, например, с 293 до 573 К величина коэффициента диффузии паров должна увеличиваться в 2.3 раза), однако реально диффузия не является основным фактором интенсификации высокотемпературной адсорбции: К.М. Николаевым и Н.С. Поляковым наблюдалось, что при сорбции триэтилбензола происходит увеличение кинетического коэффициента, близкого по своей сущности коэффициенту массопередачи, в 20 раз на цеолите NaX при росте температуры с 273 до 373 К и в 8 раз на цеолите СаА при росте температуры от 498 до 573 К⁴. М. Бюлов с сотрудниками наблюдали даже тысячекратное увеличение коэффициента диффузии для системы *n*-гексан–цеолит MgA (микрористаллы) при росте температуры с 373 до 633 К⁵.

В работе⁹ исследовано взаимодействие аргона, криптона и ксенона с гексагональным нитридом бора в диапазоне температур 273–368 К. Показано, что адсорбент на основе нитрида бора неоднороден и состоит из участков с более высокой энергией на краях участков базальной плоскости.

В хорошо согласующихся между собой работах по адсорбции из растворов В.Ю. Юзефовичем с сотрудниками³ отмечено, что при адсорбции воды из изопропилового спирта цеолитом NaA увеличение температуры от 298 до 348 К приводит к интенсификации процесса за счет увеличения коэффициента массопередачи в три раза, а В.И. Самойленко наблюдал, что при осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA максимальная влагоемкость адсорбента наблюдалась при 333 К³. Экстремальная зависимость величины адсорбции от температуры с максимумом около 373 К при разделении углеводородов цеолитом NaX приведена в¹⁰.

В последние годы появилось большое число публикаций по адсорбции примесей из горячих газовых потоков. Они развивают два основных направления: поиск новых адсорбентов с высокой активностью при высокой температуре^{11–21} и формирование технологии «горячей» адсорбции^{22–28}. В настоящее время цирконаты и силикаты лития считаются одними из лучших сорбентов для выделения CO_2 из дымовых газов, но для этого требуется высокая температура адсорбции (более 500 °С) и еще более высокая температура для десорбции CO_2 .

Разработан способ получения высокотемпературных сорбентов диоксида углерода, по которому активную фазу в виде цирконата или силиката лития формируют на поверхности носителя, представляющего собой карбид металла, который после дополнительной обработки характеризуется высокой динамической адсорбционной емкостью по CO_2 (18.1–23.5 % мас.) при 823 К¹².

Синтез и исследование высокотемпературных керамических адсорбентов Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 и CaSiO_3 , нанесенных на SiO_2 , TiO_2 и SiC, показали, что адсорбенты, нанесенные на оксиды кремния и титана, в ходе предварительной термообработки энергично взаимодействуют с носителями и разрушаются с образованием соответствующих шпинелей. Установлено, что адсорбционная способность таких систем практически полностью теряется, в то же время цирконаты и силикаты, нанесенные на карбид кремния, слабо взаимодействуют с носителем и сохраняют значительную динамическую емкость по CO_2 (табл. 1); эти системы отличаются повышенной скоростью адсорбции, а после регенерации они восстанавливают исходную поглощательную способность, их емкость по CO_2 при 823 К достигает 19–23 % мас.¹⁴.

Таблица 1

Сорбционная емкость по диоксиду углерода (E) для нанесенных сорбентов, определенная при 550 °С
($T_{пр}$ – температура прокаливания) ¹⁴

Сорбент	$T_{пр}, ^\circ\text{C}$	E, % мас.
30% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{KCK-4}$	650	0.68
29% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{TiO}_2$	650	0.80
29% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{SiC}$	650	21.6
30% $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{KCK-4}$	675	0.79
30% $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{TiO}_2$	650	0.20
30% $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiC}$	650	19.5
30% $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{SiC}$	850	23.2
30% $\text{CaSiO}_3/\text{KCK-4}$	650	2.60
30% $\text{CaSiO}_3/\text{TiO}_2$	650	0.84
30% $\text{CaSiO}_3/\text{SiC}$	850	23.

SO_2 , который обычно выделяется при весьма высокой температуре, является одним из наиболее важных загрязнителей воздуха. В работе ¹⁶ методом совместного осаждения и прокаливания была получена серия гидротальцитоподобных соединений CaAlO и CaXAlO ($\text{X} = \text{Ce}, \text{Co}$), которые были использованы в качестве адсорбентов для адсорбции SO_2 при высокой температуре 973 К (700 °С). Структура и поверхностные свойства этих адсорбентов были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, метода Брунауэра-Эмметта-Теллера (BET), производного термогравиметрического анализа (DTG) и измерение CO_2 -TPD (десорбция с программируемой температурой). Добавление небольшого количества Ce или Co (5% мас.) может значительно увеличить количество участков поверхности адсорбента со слабой щелочностью. CaO в CaCeAlO показал наилучшую адсорбционную способность по SO_2 – 1.34 г/г, что в два раза выше, чем у CaO в CaAlO (0.58 г/г) ¹⁶.

Была проведена оценка эффективности адсорбентов цеолит 13X, шабазит кальциевой формы и гидроталькит, способных отделять углекислый газ от высокотемпературного синтез-газа, с помощью измерения изотерм и выходных кривых динамики адсорбции при различных рабочих температурах и давлении 7 бар. Также сопоставлялась эффективность этих адсорбентов в циклах адсорбции при переменном давлении и температуре (PVSA). Для аппарата с двумя слоями адсорбента 13X были разработаны четыре различных процесса PVSA, которые проводились при температурах 393 К и 473 К. Цеолит 13X был выбран для процессов PVSA из-за его приемлемой адсорбционной способности в отношении CO_2 при повышенных температурах и быстрой кинетики ¹⁷.

Авторами ²⁴ предложено для снижения выбросов CO_2 электростанциями использовать зави-

сящую от температуры конкурентную адсорбцию CO_2 и H_2O . Представлена теоретическая основа такого процесса и методом математического моделирования показано, при каких условиях конкурентная адсорбция может быть в пользу CO_2 при высокой температуре и в пользу H_2O при низкой температуре.

Механизм роста активности адсорбентов при повышении температуры при адсорбции как из газовой, так и жидкой фаз пока остается дискуссионным. В связи с этим целью настоящей работы является обсуждение результатов ряда экспериментальных исследований по аномальной высокотемпературной адсорбции углеводородов из растворов цеолитами и попытка моделирования этого процесса.

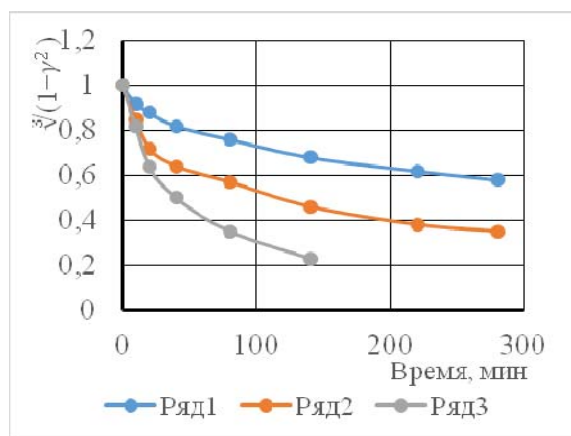
1. Результаты экспериментов по аномальной жидкофазной адсорбции

При сорбции паров углеводородов цеолитами диффузия молекул адсорбата лимитируется в первичной пористой структуре, то есть в окнах скелета адсорбента. При сорбции углеводородов из жидкой фазы в силу аналогичного по-молекулярного движения адсорбата можно ожидать, что внутридиффузионное сопротивление является преобладающим; в этом случае зависимость изменения относительной величины адсорбции в статических условиях во времени τ в координатах

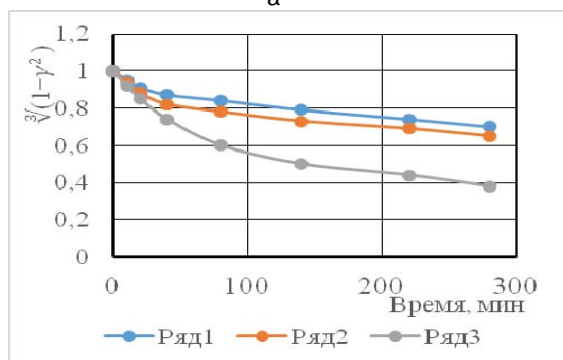
$\left[\sqrt[3]{1-\gamma^2}\right] - [\tau]$ должна быть линейной. Однако

комплексное исследование кинетики адсорбции парафиновых углеводородов цеолитами CaA и ароматических углеводородов цеолитами NaX с размерами гранул 3.6 мм из бинарных растворов свидетельствует о более сложном характере процесса (рис. 1).

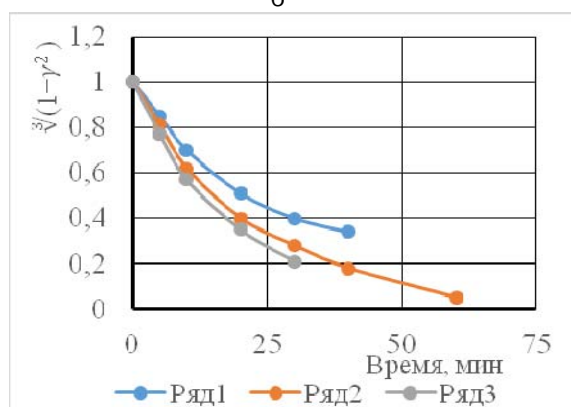
Гипотеза о лимитирующем внутридиффузионном сопротивлении в полном объеме эксперимента не поддерживается из-за кривизны на начальных участках рассматриваемых зависимостей. Аналогичное отклонение было зафиксировано при осушке воздуха цеолитами KA. Однако по мере увеличения массы адсорбируемых молекул влияние внутридиффузионного сопротивления возрастает и при сорбции толуола гранулированными цеолитами NaX отклонение зависимости от линейной формы уже невелико (рис. 1г). Увеличение температуры адсорбции с 20 до 40 °С во всех сериях экспериментов приводило к увеличению как скорости адсорбции, так и активности цеолитов. Можно предполагать, что кривизна начальных участков рассмотренных зависимостей связана с вытеснением воздуха из внутреннего пространства микропор гранулированных адсорбентов после ввода исследуемого раствора в навеску адсорбента.



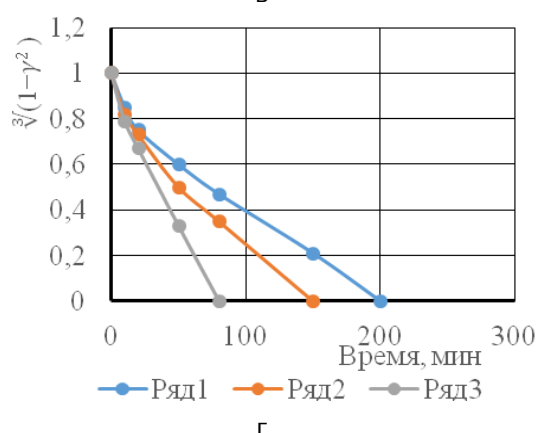
а



б



в



г

Рис. 1. Кинетика адсорбции *n*-гексана (а) и *n*-гептана (б) из растворов в бензоле цеолитами СаА, бензола (в) и толуола (г) из растворов в *n*-гептане цеолитами NaX при различных температурах (*t*) и начальных концентрациях (*C*₀). В рядах: 1 – *C*₀=10% об., *t*=20 °С; 2 – *C*₀=20% об., *t*=20 °С; 3 – *C*₀=10% об., *t*=40 °С

Высокотемпературная деароматизация фракции жидких парафинов 250–310 °С цеолитами NaX со средним размером частиц 0.36 мм (рис. 2) показала, что десятикратное уменьшение размеров частиц адсорбента привело к интенсификация адсорбционного процесса примерно в 60 раз, и роль диффузионного сопротивления становится преобладающей.

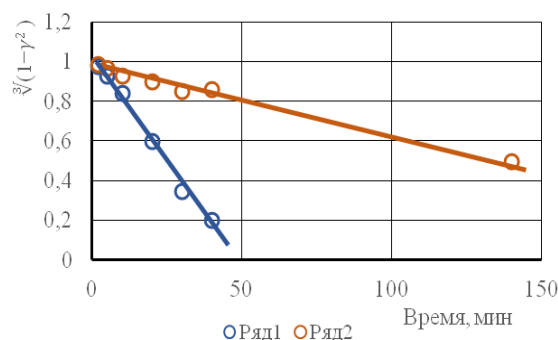


Рис.2. Кинетика аномальной деароматизации фракции жидких парафинов 250–310 °С цеолитами NaX: ряд 1 – при 106 °С; ряд 2 – при 40 °С

Существенным фактором, влияющим на адсорбцию углеводородов цеолитами, является концентрация адсорбируемого компонента в сырье, так как извлечение даже незначительных количеств примесей приводит к существенному повышению сортности конечной продукции. При низкой концентрации потенциального адсорбата в сырье возникает дополнительное сопротивление сорбции. Преобладающие в жидкой фазе молекулы сырья, не проходящие в окна кристаллической структуры (например, бензол, не проходящий в через окна в полости цеолита СаА), способны сорбироваться на внешней поверхности кристаллитов цеолита или активных центрах поверхности макропор вторичной пористой структуры, экранируя при этом частично или даже полностью входные окна. В случае, когда и молекулы потенциальной примеси, и молекулы адсорбата проходят в окна и далее поступают внутрь полостей широкопористых адсорбентов (например, бензол и *n*-гептан оба проходят в полости цеолита), высокая концентрация слабо сорбируемого может подавлять сорбцию хорошо сорбируемого компонента. Именно в подобных ситуациях особенно ярко должна проявляться аномальная высокотемпературная адсорбция, которая ослабляет в первую очередь связь сырьевого компонента с поверхностью адсорбента и интенсифицирует диффузию извлекаемого компонента. Это положение было проанализировано в серии опытов по деароматизации фракций жидких парафинов 250–310 °С и 210–370 °С (содержание ароматических углеводородов в сырье соответственно 0.87 и 1.27 % мас.) цеолитами NaX и алюмосиликатным катализатором в диапазоне температур

70–130 °С. Алумосиликатный катализатор использовался в промышленном процессе деароматизации жидких парафинов при 40 °С при разбавлении сырья бензином-растворителем в соотношении 1:1 для снижения вязкости жидкой фазы.

Серия опытов по деароматизации прямогонной фракции 250–310 °С в жидкой фазе на цеолитах NaX в статических условиях выполнялась при недостатке сорбируемых ароматических углеводородов для полного насыщения адсорбента (соотношение сырье:адсорбент равно 5:3) при 40 и 106 °С (рис. 3).

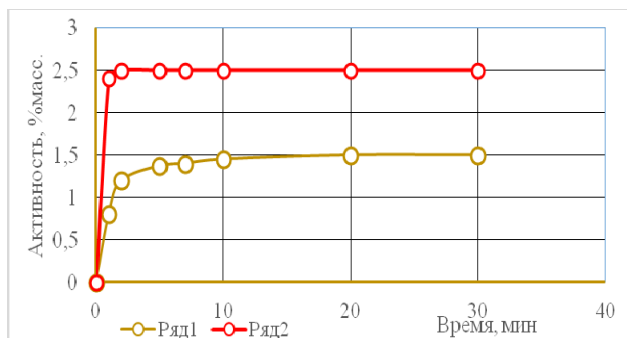


Рис. 3. Кинетические кривые аномальной деароматизации жидких парафинов (фракция 250–310 °С) цеолитами NaX: ряд 1 – при 40 °С; ряд 2 – при 106 °С

Характерно, что в статических условиях цеолит NaX при 106 °С уже после 1 мин контакта с сырьем практически полностью извлек ароматические углеводороды, снизив их концентрацию в пробе с 0.87 до 0.01 % мас. Опыты показали, что увеличение температуры с 40 до 106 °С приводит к увеличению статической активности (емкости) цеолитов NaX за 30 мин контакта в 1.66 раз – с 1.5

до 2.5 % мас. При этом при увеличении температуры общий объемный коэффициент массопередачи возрос в 14 раз с 0.014 с до 0.154 с⁻¹, а коэффициент диффузии – в 7.3 раза с 19·10⁻¹⁰ до 140·10⁻¹⁰ м²/с, свидетельствуя об активизации адсорбционного процесса. Алумосиликатный катализатор в тех же условиях также увеличивал свою активность, но лишь с 0.5 до 0.7 % мас.

Выполнена также серия опытов по деароматизации фракций 250–310 °С и 210–370 °С цеолитами NaX и крошкой алумосиликатного катализатора в динамических условиях в диапазоне температур 70–130 °С. Кроме того, выполнялись опыты в условиях, аналогичных процессу промышленной очистки крошкой алумосиликатного катализатора при 40 °С фракции 250–310 °С, разбавленной бензином-растворителем. Опыты проводились в восходящем потоке очищаемого сырья в лабораторном адсорбере с загрузкой адсорбента 50–60 г при линейной скорости подачи сырья 0.11–2.28 м/ч в расчете на свободное сечение адсорбера. Сводные результаты опытов приведены в табл. 2.

Результаты опытов показали, что оптимальной зоной температур жидкофазной адсорбции ароматических углеводородов и нефтяных фракций углеводородов можно считать диапазон температур 90–110 °С. Увеличение температуры процесса с 70 до 110 °С при прочих равных условиях приводит к увеличению активности цеолитов в 1.38 раз. Экстремальный характер аномальной адсорбции (рис. 4) хорошо согласуется с литературными данными по осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA³.

Таблица 2

Высокотемпературная адсорбционная деароматизация нефтяных фракций

Сырье	Адсорбент	Температура, С	Скорость потока, м/ч	Высота слоя адсорбента, см	Полная динамическая активность, % мас.	Проскоковая динамическая активность, % мас.	Длина зоны массопередачи, см	Кратность очистки сырья, см ³ /г адсорбента
Фракция 250–310 °С + растворитель (1:1)	Алумосиликатный катализатор	40	0.11	21	0.9	0.15	17.7	0.32
Фракция 250–310 °С	Алумосиликатный катализатор	106	0.11	21	1.1	0.46	16.2	0.61
Фракция 250–310 °С	Цеолит NaX	106	0.11	21	18.2	13.5	8.4	18.2
Фракция 210–370 °С	Цеолит NaX	130	0.76	21	22.0	6.5	17.5	6.5
		100	0.76	20	25.7	17.7	10.0	18.0
		70	0.76	19.5	23.9	12.8	12.3	13.6
		100	1.52	22	23.9	9.0	15.3	10.0
		100	2.28	20.5	25.8	2.8	18.9	3.0

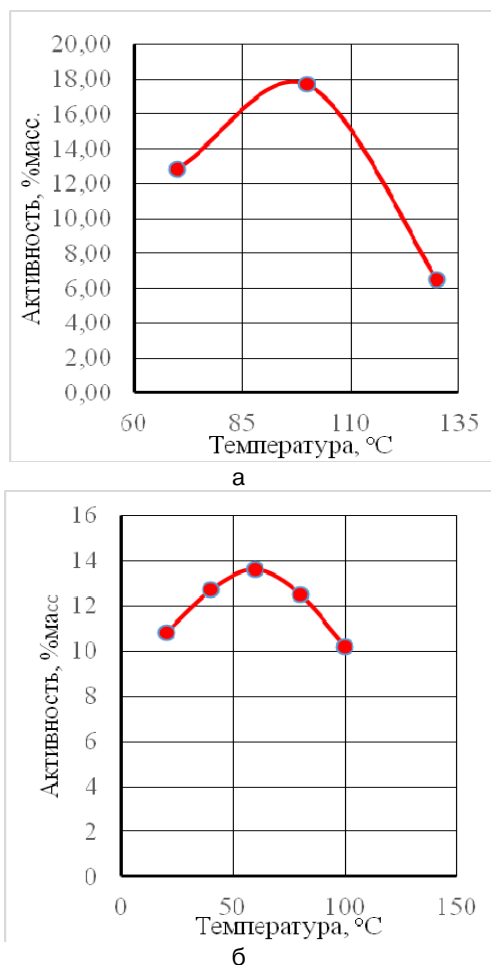


Рис. 4. Аномальная зависимость активности адсорбентов от температуры адсорбции: а – при деароматизации фракции 210–370 °C цеолитом NaX; б – при осушке масла ХФ22С-16 цеолитом NaA³

2. Феноменологическая модель аномальной адсорбции

Феноменологическая модель основана на анализе выполненных экспериментов и описывает процесс адсорбционной очистки и разделения многокомпонентных смесей широкопористыми адсорбентами, когда молекулы всех компонентов исходного сырья имеют возможность адсорбироваться на поверхности адсорбента.

Модель учитывает два фактора адсорбционного процесса – энергетику и состав адсорбционного слоя. Задачу рассмотрим на примере разделения бинарной смеси, в которой компонент **А** – выделяемый при адсорбции компонент, а компонент **Б** – очищаемое сырье процесса.

Энергетический фактор учитывает силу адсорбционной связи молекул компонентов **А** и **Б** с активными центрами и управляется двумя весовыми коэффициентами K_1 для компонента **А** и K_2 для компонента **Б**. Весовые коэффициенты K_1 и K_2 изменяются в пределах от 1 до 0, чем больше сродство K_1 компонента **А** к сорбенту, тем лучше он

удерживается на поверхности сорбции при повышении температуры, чем меньше сродство K_2 компонента **Б**, тем легче обрывается связь компонента **Б** с активным центром. Очевидно, что при условии $K_1 = K_2 = 0.5$ адсорбционное разделение исходного сырья не возможно, а при $K_1 < K_2$ начнется обогащение сырья компонентом **А**.

Концентрационный фактор учитывает распределение компонентов **А** и **Б** в на потенциально работающей поверхности адсорбента и управляется двумя весовыми коэффициентами K_3 для компонента **А** и K_4 для компонента **Б**. Весовые коэффициенты K_3 и K_4 изменяются в пределах от 1 до 0 и равны составу исходного сырья в долях компонентов **А** и **Б** и, соответственно, принимаются в первом приближении равными составу адсорбата на поверхности адсорбента.

При увеличении температуры процесса потенциально адсорбирующая часть поверхности адсорбента S несколько уменьшается, при этом небольшая часть компонента **А** и значительная часть компонента **Б** десорбируются, и на поверхности S создается свободный участок $S_{св}$, который заполняется компонентами сырья, что приводит к увеличению концентрации компонента **А** в адсорбате и, соответственно, к увеличению активности адсорбента. Этот процесс продолжается при повышении температуры до величины, при которой десорбция компонента **А** достигает такого значения, что активность адсорбента начинает уменьшаться в соответствии с общей теорией адсорбции.

На рис. 5 приведена схема работы адсорбента при увеличении температуры про потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента S процесса.

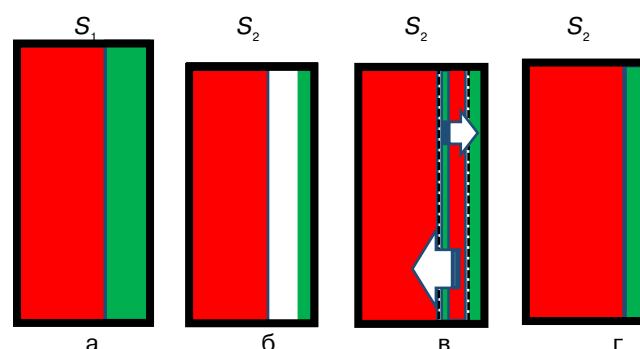


Рис. 5. Схема работы поверхности адсорбента S при адсорбции компонентов **А (■) и **Б** (■):** а – при температуре T_1 ; б, в, г – при температуре T_2 ; $T_2 > T_1$, $S_1 > S_2$

Изменение потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента S процесса при увеличении температуры адсорбционного процесса можно по данным дериватографического анализа отработанного, насыщенного адсорбатом адсорбен-

та по относительному уменьшению массы образца адсорбента G для нескольких температур (рис. 6), считая изменение G пропорциональным изменению S .

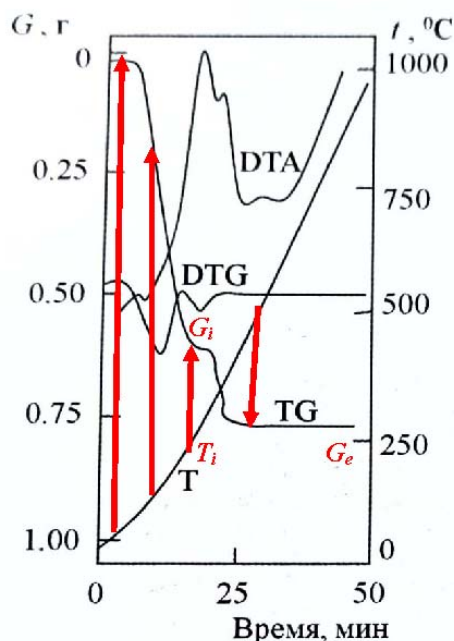


Рис. 6. Схема определения потенциально адсорбирующей части поверхности адсорбента S процесса при увеличении температуры адсорбционного процесса по кривой убыли массы образца насыщенного адсорбента TG на дериватограмме

Алгоритм расчета по модели.

1. Принимают значения K_1 и K_2 , исходя из первичной информации о сорбируемости компонентов **A** и **B**.

2. Принимают значения K_3 и K_4 по данным о составе сырья.

3. Принимают значение начальной величины потенциально адсорбирующей поверхности адсорбента $S_0=100$ (100%) при 0 или 20 °C.

4. Принимают массив значений T_i в исследуемом интервале температур от начальной $T_{НАЧ}$ (например, 20 °C) до конечной $T_{КОН}$ (например, 200 °C) с шагом, например, 5 °C или 10 °C.

5. Определяют массив значений потенциально адсорбируемой поверхности S_i при температурах T_i по материалам дериватограммы (рис. 6) по формуле (1):

$$S_i = 100 \cdot \frac{G_e - G_i}{G_e}. \quad (1)$$

6. Рассчитывают место, занимаемое адсорбированными компонентами **A** и **B** на поверхности S_0 как $AA=K_3 \cdot S_0$ и $BA=K_4 \cdot S_0$.

7. Увеличивают температуру адсорбции на величину шага, рассчитывая далее адсорбционный процесс при новой температуре T_i и S_i .

8. Рассчитывают часть поверхности S_i , занимаемой компонентами **A** и **B** с учетом их частичной десорбции при росте температуры от T_{i-1} до T_i как $S_{3,i}=AA_3+BA_3=AA \cdot K_1+BA \cdot K_2$.

9. Рассчитывают свободную от компонентов **A** и **B** часть поверхности $S_{CB,i}$ как $S_{CB,i}=S_i-S_{3,i}$.

10. Рассчитывают заполнение свободной поверхности $S_{CB,i}$ дополнительно компонентами **A** и **B** в количестве $AA_d=K_3 \cdot S_{CB,i}$ и $BA_d=K_4 \cdot S_{CB,i}$.

11. Рассчитывают новый покомпонентный состав поверхности S_i и итоговое суммарное заполнение ее компонентами **A** и **B** как $S_i=(AA_3+AA_d)+(BA_3+BA_d)$ и индекс активности адсорбента (ИА) по компоненту **A**, рассчитываемый как $ИА=(AA_3+AA_d)/AA$ пункта 6, затем возвращаются на 7 пункт алгоритма.

Была выполнена симуляция адсорбции из гипотетического бинарного раствора по данному алгоритму, которая показала применимость предлагаемого подхода для объяснения феномена аномального изменения активности адсорбента при увеличении температуры процесса. Результаты расчетов приведены на рис. 7 и в табл. 3.

Вероятность наблюдения температурной аномалии возрастает при разделении разбавленных растворов на адсорбентах с резко преобладающим (десяти–стократным) сродством к извлекаемому компоненту. Качественный характер зависимости активности адсорбента отражает реальный процесс: в то время как по мере увеличения температуры изменение концентрации компонента **A** носит экстремальный характер, концентрация компонента **B** монотонно снижается. Область расположения экстремума концентраций компонента **A** 60–100 °C (табл. 3) хорошо коррелируется с экспериментальными данными (рис. 4). В определенной мере предложенная модель объясняет и причины возможности высокотемпературной (200–300 °C) очистки дымовых газов от CO_2 высокоактивными литиевыми адсорбентами¹². Естественно, предложенная модель не претендует на адекватное описание реальных адсорбционных процессов, так как не учитывает стерические, диффузионные и ряд других факторов, но она позволяет в первом приближении предсказать возможность существенного или не существенного наличия температурной аномалии и формировать программу исследований.

3. Математическая модель аномальной адсорбции

Аномальная высокотемпературная адсорбция особенно интересна при исследовании статичности процессов, протекающих в жидкой фазе, так как при этом исследователи обычно работают в восходящей ветви изотермы избыточной адсорбции Гиббса при низкой активности адсорбента (рис. 8).

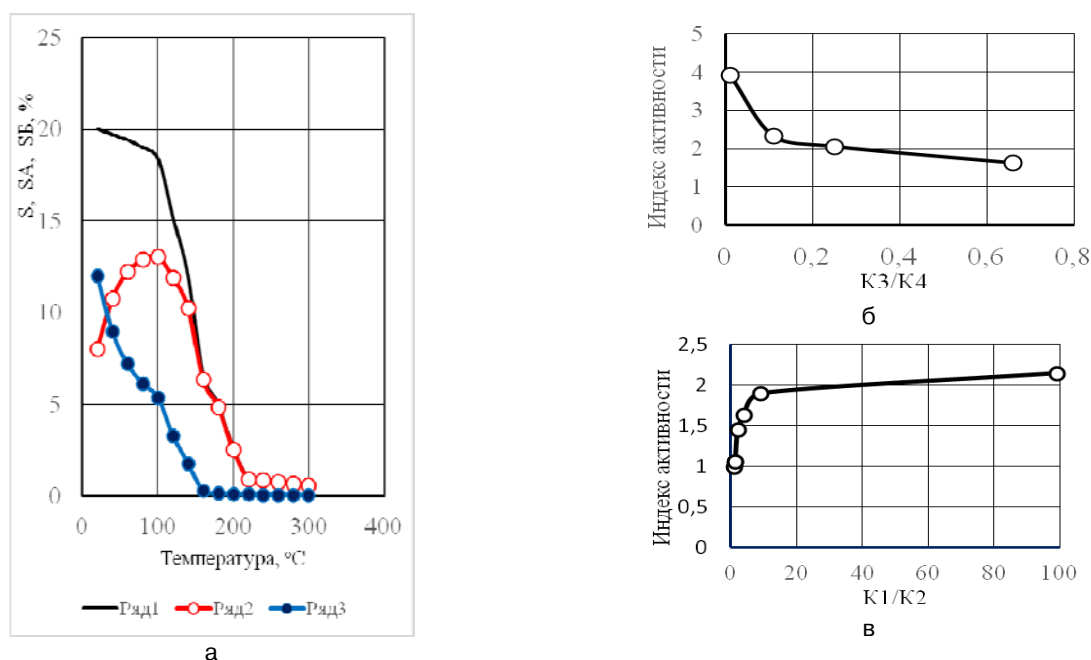


Рис. 7. Зависимость потенциальной поверхности адсорбции S и адсорбируемость на ней компонентов А и В соответственно S_A и S_B от температуры адсорбции при $K_1=0.8$, $K_2=0.2$, $K_3=0.4$, $K_4=0.6$ и $S_0=20\%$; индекс активности компонента А равен 1.625 (а); изменение индекса активности по компоненту А при варьировании энергетического фактора при $K_3/K_4=0.25$ (б) и концентрационного фактора при $K_1/K_2=9$ (в)

Зависимость максимальной температуры аномальной адсорбции (T_{MAX}) и индекса активности (ИА) от энергетических концентрационных факторов

	$K_3=0.4, K_4=0.6$		$K_3=0.2, K_4=0.8$		$K_3=0.1, K_4=0.$		$K_3=0.01, K_4=0.99$	
	T_{MAX}	ИА	T_{MAX}	ИА	T_{MAX}	ИА	T_{MAX}	ИА
$K_1=0.5$ $K_2=0.5$	20	1	20	1	20	1	20	1
$K_1=0.55$ $K_2=0.45$	60	1.06	80	1.09	80	1.11	80	1.13
$K_1=0.6$ $K_2=0.5$	60	1.06	80	1.09	80	1.12	80	1.14
$K_1=0.8$ $K_2=0.4$	100	1.45	100	1.73	100	1.89	100	2.05
$K_1=0.8$ $K_2=0.2$	100	1.63	100	2.06	100	2.33	120	2.64
$K_1=0.9$ $K_2=0.1$	100	1.90	100	2.59	120	3.17	140	3.93
$K_1=0.99$ $K_2=0.01$	100	2.15	120	3.25	140	4.31	200	6.09

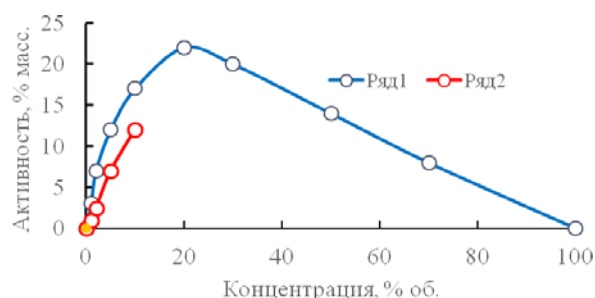


Рис. 8. Изотерма избыточной адсорбции из жидкой фазы (изотерма Гиббса) при сорбции цеолитами NaX из раствора в *n*-гептане: ряд 1 – толуол; ряд 2 – нафталина

Поскольку в широкопористых цеолитах происходит соадсорбция всех компонентов очищаемого потока, то селективность очистки определяется сложным процессом взаимодействия молекул сырья и целевой извлекаемой примеси. Рассмотрим адсорбцию бинарной смеси, компоненты которой способны адсорбироваться на внутренней поверхности гранул адсорбента, причем первый компонент – целевая адсорбируемая примесь, а второй компонент – очищаемое сырье. Тогда величина сорбции (активность) каждого из компонентов описывается уравнением (2) ⁷:

$$a_i = a_{i,0} \exp \left[-B_i T^2 \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)_i^2 \right], \quad (2)$$

где $a_{i,0}$ – предельная величина адсорбции каждого компонента;

B_i – термический коэффициент;

T – абсолютная температура, К;

$\frac{p_s}{p}$ – отношение давления насыщенных паров

i -го компонента к давлению при адсорбции (или соответствующих концентраций в жидкой фазе).

Сорбция смеси компонентов подчиняется уравнению Льюиса⁷:

$$a_{1,2} \left[\frac{1-x_2}{a_{0,1}} + \frac{x_2}{a_{0,2}} \right] = 1, \quad (3)$$

где $a_{1,2}$ – предельная величина адсорбции совместно двух компонентов;

x_2 – концентрация второго компонента в адсорбированном слое.

Записав уравнение (2) для двух температур T_0 и T , первая из которых является условно базовой (например, 293 К), а вторая – произвольной ($T > T_0$) получаем возможность рассчитать изменение активности сорбируемого компонента Z при температуре T относительно базовой температуры T_0 :

$$Z_{T,i} = \exp \left[-B_i (T^2 - T_0^2) \left(\lg \frac{p_s}{p} \right)_i^2 \right], \quad (4)$$

при постоянстве $\lg \frac{p_s}{p}$ уравнение (4) переходит в форму (5):

$$Z_{T,i} = \exp \left[-A_i (T^2 - T_0^2) \right], \quad (5)$$

где A_i – коэффициент пропорциональный характеристической энергии адсорбции.

Чем меньше величина A_1/A_2 , тем интенсивнее сорбируемая примесь вытесняет сырьевой компонент из полости сорбента, занимая его территорию. При росте температуры T сначала наблюдается увеличение сорбируемости примеси, однако начиная от некоторой максимальной величины активности адсорбента как по примеси, так и по сырьевому компоненту уменьшается из-за начала влияния десорбционных факторов (ослабление и разрыв связей молекул с атомами кристаллической решетки адсорбента). Таким образом, при увеличении температуры сорбции должно наблюдаться экстремальное изменение активности адсорбента по целевому компоненту.

Выполнено математическое моделирование процесса сорбции бинарной смеси, в которой первый компонент – целевая удаляемая примесь,

а второй компонент – очищаемое сырье в широком диапазоне температур, начиная от 293 К на базе модели, представленной уравнениями (2)–(5).

Совместное решение уравнений (3) и (5) позволяет рассчитать сорбцию каждого из компонентов в зависимости от температуры адсорбции T :

$$a_1 = a_{01} Z_{T_1} + (a_{02} - a_{01} Z_{T_2}) Z_{T_1}, \quad (6)$$

$$a_2 = a_{02} Z_{T_2} + (a_{01} - a_{01} Z_{T_1}) Z_{T_2}. \quad (7)$$

Анализ численных значений коэффициентов A_i показал, что чем больше сродство компонента к адсорбенту, тем меньше коэффициент A , изменение относительной сорбируемости целевого компонента относительно сырьевого можно выразить вспомогательным коэффициентом $\phi = A_2/A_1$ в диапазоне 1–17. Исходными данными моделирования были $T_1=293$ К, $a_{01}=16\%$ мас., $a_{02}=4\%$ мас. На рис. 9 приведены результаты расчета адсорбционной активности (емкости) адсорбента по целевому компоненту при увеличении температуры процесса для различных значений ϕ .

При $\phi=1$, то есть при одинаковом сродстве молекул сырья и примеси к адсорбенту увеличение температуры процесса выше 293 К приводит к снижению активности адсорбента. Увеличение ϕ переводит эту закономерность в экстремальную: сначала активность возрастает, а по достижении максимума начинает снижаться из-за начала значимых проявлений десорбционных факторов.

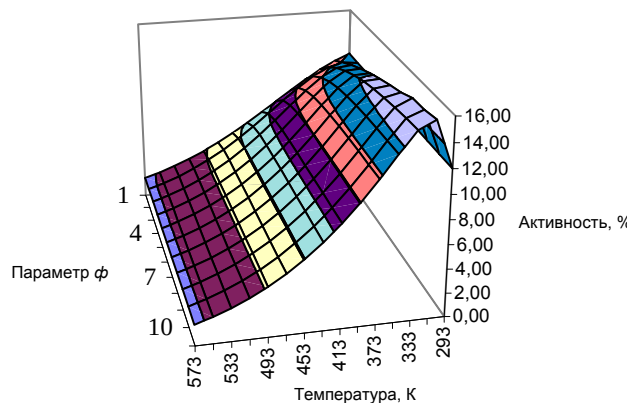


Рис. 9. Зависимость активности адсорбента по целевому компоненту от температуры адсорбции при различных значениях ϕ

Увеличение температуры с 293 до 336 К (63 °С) привело к увеличению активности адсорбента с 12 до 15.49 % мас., то есть на индекс активности составил 1.29. Результаты расчетов достаточно хорошо качественно согласуются с анализом феноменологической модели.

Литература

1. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. М.: Наука, 1971. – 238 с.
2. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. – 250 с.
3. Кинетика и динамика физической адсорбции. – М.: Наука, 1973. – 286 с.
4. Адсорбция и пористость. – М.: Наука, 1976. – 357 с.
5. Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983. – 215 с.
6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. – М.: Наука – 1986. – 488 с.
7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия. – 1976. – 340 с.
8. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. Исследование адсорбции паров веществ с относительно большими молекулами. Сообщение 2. // Изв. АН СССР. – 1971. – №9. – С.1871-1879.
9. Levy A.C., Rybolt T.R., Pierott R.A. High-temperature physical adsorption of argon, krypton, and xenon on hexagonal boron nitride // J. of Colloid and Interface Science. – 1979. – V.70, №1. – Pp.74-82.
10. Samoilov N.A. Mathematical model of temperature's anomalie of adsorption at co-adsorption of binary mixture // Recent Research Report for the 13 International Zeolite Conference: poster 16R01, Montpellier, France. – 2001.
11. Adam Jaffe, Michael Ziebel, David M. Halat, Naomi Biggins, Ryan Murphy, Khetpakorn Chakarawet, Jeffrey A. Reimer, Jeffrey R. Long. Selective, High-Temperature O₂ Adsorption in Chemically Reduced, Redox-Active Iron-Pyrazolate Metal-Organic // J. Am. Chem. Soc. – 2020. – V.142, №34. – 20 p.
12. Патент №2659256 РФ. Способ получения высокотемпературных адсорбентов CO₂ / Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Портыкова И.С., Игнатов А.В. // Б. И. – 2018. – №19.
13. Hongjie Cui, Xinlei Li, Hui Chen, Xionggy Gu, Zhenmin Cheng, Zhenmin Zhou. Sol-gel derived, Na/K-doped Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents with fast kinetic at High temperature // Chem. Eng. J. – 2019. – V.382, №8. – 9 p.
14. Портыкова И.С., Мишин И.В., Кустов Л.М. Исследование структурных и адсорбционных свойств высокотемпературных адсорбентов углекислого газа на различных носителях // Журн. физ. химии. – 2020. – Т.94, №1. – С.131-135.
15. Yuan Fang, Renjie Zou, Xiaoxiang Chen. High-temperature CO₂ adsorption over Li₄SiO₄ sorbents derived from different lithium sources // Canad. J. Chem. Eng. – 2020. – V.98, №7. – Pp.1441-1644.
16. Hailin Wang, Run Hao, Meiping Gao, Zhongshen Zhang, Zhengping Hao Zhengping Hao. High Temperature Adsorption of SO₂ on Mixed Oxides Derived from CaAl Hydrotalcite-Like Compounds // Processes. – 2021. – V.9, №2. – Pp.325-329.
17. Andrew Lee, Gongkui Xiao, Penny Xiao, Kaustubh Gjoshe, Rnjeet Singh, Paul A. Webney. High Temperature Materials and Their Performance for Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide // Energy Procedea. – 2011. – №4. – Pp.1199-1206.
18. Jinlei Li, Mengzhu Yu, Yaji Huang, Zhicheng Zhu, Zhiyuan Li, Xueyu Ding. Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents // Energy Sources, Part A:

References

1. *Adsorbenty, ikh poluchenie, svoystva i primeneniye* [Adsorbents, their production, properties, and application]. Moscow, Nauka Publ., 1971, 238 p.
2. *Fizicheskaya adsorbciya iz mnogokomponentnykh faz* [Physical adsorption from multicomponent phases]. Moscow, Nauka Publ., 1972, 250 p.
3. *Kinetika i dinamika fizicheskoy adsorbtsii* [Kinetics and dynamics of physical adsorption]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 286 p.
4. *Adsorbtsiya i poristost'* [Adsorption and porosity]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 357 p.
5. *Adsorbtsiya v mikroporakh* [Adsorption in micropores]. Moscow, Nauka Publ., 1983, 215 c.
6. *Adsorbtsiya iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel* [Adsorption from solutions on the surface of solids]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 488 p.
7. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Nauka Publ., 1976, 340 p.
8. Dubinin M.M., Nikolaev K.M., Poliakov N.S. *Issledovanie adsorbtsii parov veshchestv s otnositel'no bol'shimi molekulami. Soobshchenie 2* [Study of vapor adsorption of substances with relatively large molecules. Message 2]. *Izv. AN SSSR* [News of the USSR Academy of Sciences], 1971, no.9, pp.1871-1879.
9. Levy A.C., Rybolt T.R., Pierott R.A. [High-temperature physical adsorption of argon, krypton, and xenon on hexagonal boron nitride]. *J. of Colloid and Interface Science*, 1979, vol.70, no.1, pp.74-82.
10. Samoilov N.A. [Mathematical model of temperature's anomalie of adsorption at co-adsorption of binary mixture]. *Recent Research Report for the 13 International Zeolite Conference: poster 16R01, Montpellier, France*, 2001.
11. Adam Jaffe, Michael Ziebel, David M. Halat, Naomi Biggins, Ryan Murphy, Khetpakorn Chakarawet, Jeffrey A. Reimer, Jeffrey R. Long. [Selective, High-Temperature O₂ Adsorption in Chemically Reduced, Redox-Active Iron-Pyrazolate Metal-Organic]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, vol.142, no.34, 20 p.
12. Tarasov A.L., Kustov L.M., Portiakova I.S., Ignatov A.V. *Sposob polucheniya vysokotemperaturnykh adsorbentov CO₂* [Method for producing high-temperature CO₂ adsorbents]. Patent RF no.2659256, 2018.
13. Hongjie Cui, Xinlei Li, Hui Chen, Xionggy Gu, Zhenmin Cheng, Zhenmin Zhou [Sol-gel derived, Na/K-doped Li₄SiO₄-based CO₂ sorbents with fast kinetic at High temperature]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.382, no.8, 9 p.
14. Portyakova I.S., Mishin I.V., Kustov L.M. [Studying the structural and adsorption properties of high-temperature adsorbents of carbon dioxide supported on various carriers]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2020, vol.94, no.1, pp.177-181.
15. Yuan Fang, Renjie Zou, Xiaoxiang Chen. [High-temperature CO₂ adsorption over Li₄SiO₄ sorbents derived from different lithium sources]. *Canad. J. Chem. Eng.*, 2020, vol.98, no.7, pp.1441-1644.
16. Hailin Wang, Run Hao, Meiping Gao, Zhongshen Zhang, Zhengping Hao Zhengping Hao. [High Temperature Adsorption of SO₂ on Mixed Oxides Derived from CaAl Hydrotalcite-Like Compounds]. *Processes*, 2021, vol.9, no.2, pp.325-329.

- Recovery, Utilization, and Environmental Effect.– 2022.– V.45, №3.– Pp.7987-8003.
19. Hu Y., Liu W., Yang Y., Qu M., Li H. CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends // *Chem. Eng. J.*– 2019.– V.359.– Pp.604-625.
20. Hasan H.F., Al-Sudani F.T., Albayati T.M., Salih I.K., Hharah H.N., Majdi H.S., Cata Saady N.M., Zendejboudi S., Amari A., Gheni S.A. Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO₂ capture // *Process Safety Environ. Prot.*– 2024.– V.182.– Pp.975-988.
21. Wang J., Chen K., Wang Y., Lei J., Alsubaie A., Ning P., Wen S., Zhang T., Almalki A.S.A., Alhadhrami A., Lin Z., Algadi H., Guo Z. Effect of K₂CO₃ doping on CO₂ sorption performance of silicate lithium-based sorbent prepared from citric acid treated sediment // *Chinese J. Chem. Eng.*– 2022.– V.51, №3.– Pp.10-20.
22. Xu M., Wu H. C., Lin J., Deng S. Simulation and optimization of pressure swing adsorption process for high-temperature air separation by perovskite sorbents // *Chem. Eng. J.*– 2018.– V.354.– Pp.62-74.
23. Li S., Hao P., Zhu X., Shi Y., Cai N., Li S., Jiang H. On-site demonstration of an elevated temperature hydrogen clean-up unit for fuel cell applications // *Adsorption* .– 2019.– V.25.– Pp.1683-1693.
24. Akulinin E.I., Glubyatnikov O.O., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures // *Journal of Advanced Materials and Technologies*.– 2021.– V.6, №3.– Pp.179-203.
25. Joos I., Lejaeghere K., Huck J., Van Speybroeck V., Smit B. Carbon Capture Turned Upside Down: High-Temperature Adsorption & Low-Temperature Desorption (HALD) // *Energy Environ. Sci.*– 2015.– V.8.– Pp.2480-2491.
26. Zhao, D., Geng, L., Jia, Y., Wei J., Zhou X., Liao L. Adsorption of high-temperature CO₂ by Ca²⁺/Na⁺-doped lithium orthosilicate: characterization, kinetics, and recycle // *Environ. Sci. Pollut. Res.*– 2024.– V.31.– Pp.21267-21278.
27. Shenggen Wu, Xiaoli Liang, Qi Zhang, Guiru Zhang. High Performance of Fly Ash Derived Li₄SiO₄-Based Sorbents for High Temperature CO₂ Capture // *J. Encapsulation and Adsorption Sci.*– 2021.– V.11.– Pp. 1-17.
28. Lu J., Yi M., Huang Y., Zhu Z., Li Z., Ding X., Li Y., Zhang X., Wei Z. Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effect.*– 2023.– V.45, №3.– Pp.7987-8003.
17. Andrew Lee, Gongkui Xiao, Penny Xiao, Kaustubh Gjoshe, Rnjeet Singh, Paul A. Webney. [High Temperature Materials and Their Performance for Pre-combustion Capture of Carbon Dioxide]. *Energy Procedia*, 2011, no.4, pp.1199-1206.
18. Jinlei Li, Mengzhu Yu, Yaji Huang, Zhicheng Zhu, Zhiyuan Li, Xueyu Ding. [Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effect*, 2022, vol.45, no.3, pp.7987-8003.
19. Hu Y., Liu W., Yang Y., Qu M., Li H. [CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends]. *Chem. Eng. J.*, 2019, vol.359, pp.604-625.
20. Hasan H.F., Al-Sudani F.T., Albayati T.M., Salih I.K., Hharah H.N., Majdi H.S., Cata Saady N.M., Zendejboudi S., Amari A., Gheni S.A. [Solid adsorbent material: A review on trends of post-combustion CO₂ capture]. *Process Safety Environ. Prot.*, 2024, vol.182, pp.975-988.
21. Wang J., Chen K., Wang Y., Lei J., Alsubaie A., Ning P., Wen S., Zhang T., Almalki A.S.A., Alhadhrami A., Lin Z., Algadi H., Guo Z. [Effect of K₂CO₃ doping on CO₂ sorption performance of silicate lithium-based sorbent prepared from citric acid treated sediment]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2022, vol.51, no.3, pp.10-20.
22. Xu M., Wu H. C., Lin J., Deng S. [Simulation and optimization of pressure swing adsorption process for high-temperature air separation by perovskite sorbents]. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol.354, pp.62-74.
23. Li S., Hao P., Zhu X., Shi Y., Cai N., Li S., Jiang H. [On-site demonstration of an elevated temperature hydrogen clean-up unit for fuel cell applications]. *Adsorption*, 2019, vol.25, pp.1683-1693.
24. Akulinin E.I., Glubyatnikov O.O., Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I. [Methodology for creating and studying units for adsorption separation and purification of gas mixtures]. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2021, vol.6, no.3, pp.179-203.
25. Joos I., Lejaeghere K., Huck J., Van Speybroeck V., Smit B. [Carbon Capture Turned Upside Down: High-Temperature Adsorption & Low-Temperature Desorption (HALD)]. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol.8, pp.2480-2491.
26. Zhao, D., Geng, L., Jia, Y., Wei J., Zhou X., Liao L. [Adsorption of high-temperature CO₂ by Ca²⁺/Na⁺-doped lithium orthosilicate: characterization, kinetics, and recycle]. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2024, vol.31, pp.21267-21278.
27. Shenggen Wu, Xiaoli Liang, Qi Zhang, Guiru Zhang. [High Performance of Fly Ash Derived Li₄SiO₄-Based Sorbents for High Temperature CO₂ Capture]. *J. Encapsulation and Adsorption Sci.*, 2021, vol.11, pp. 1-17.
28. Lu J., Yi M., Huang Y., Zhu Z., Li Z., Ding X., Li Y., Zhang X., Wei Z. [Improvement of selenium adsorption performance at high temperature by CaO/ZSM-5 composite sorbents]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effect*, 2023, vol.45, no.3, pp.7987-8003.