

УДК 66.011.001

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ  
ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ ПАРАФИНОВ  
В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ЕГО ПРОТЕКАНИЯ**

**MATHEMATICAL MODEL  
OF THE PROCESS OF ADSORPTION PURIFICATION OF LIQUID PARAFFINS  
UNDER NONSTATIONARY FLOW CONDITIONS**

**Юсубов Фахраддин Вали оглы**

доктор технических наук, профессор,  
кафедра нефтехимическая технология  
и промышленная экология,  
Азербайджанский государственный  
университет нефти и промышленности  
yusfax@mail.ru

**Аннотация.** Рассмотрено адсорбционной очистки жидких парафинов, основанные на использование метода физического разделения углеводородной смеси с получением очищенного жидкого парафина. Технология адсорбционной очистки позволяет получить жидких парафинов с содержанием ароматических углеводородов (АРУ) 0,01% (масс), при меньших капитальных вложениях, не связанных с загрязнением окружающей среды. Разработана математическая модель процесса адсорбционной деароматизации жидких парафинов в условиях нестационарности. Для описания нестационарной адсорбции использован второй закон Фика.

**Ключевые слова:** жидкие парафины, деароматизация, адсорбционная очистка, математическая модель, нестационарность.

**Yusubov Fahraddin Vali oglu**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Department of Petrochemical Technology  
and industrial ecology,  
Azerbaijan State University  
of Oil and Industry  
yusfax@mail.ru

**Annotation.** Adsorption purification of liquid paraffins based on the method of physical separation of the hydrocarbon mixture to produce purified liquid paraffin is considered. The technology of adsorption purification makes it possible to obtain liquid paraffins with an aromatic hydrocarbon content of 0.01% (mass), with lower capital investments not associated with environmental pollution. A mathematical model of the process of adsorption dearomatization of liquid paraffins is developed in conditions of nonstationarity. To describe the nonstationary adsorption, Fick's second law was used.

**Keywords:** liquid paraffins, dearomatization, adsorption purification, mathematical model, nonstationarity.

Важнейшим требованием к современной химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности является использование сырья, активности адсорбентов и катализаторов. В свете вышеуказанного особую актуальность приобретают процессы адсорбционной очистки жидких парафинов. Технология адсорбционной очистки позволяет получить жидкие парафины, с содержанием ароматических углеводородов 0,01 % (масс), при меньших капитальных вложениях, не связанных с загрязнением окружающей среды и проводимых при низких температурах, чем в других процессах [1].

Процесс адсорбционной очистки жидких парафинов, полученных в результате карбамидной депарафинизации, основан на использование метода физического разделения углеводородной смеси с получением очищенного продукта и продукта десорбции. Процесс состоит из следующих стадий [2–4]:

- адсорбция ароматических углеводородов из сырья в жидкой фазе адсорбентом, в результате чего получают очищенные от ароматических углеводородов парафинов;
- удаление из объема адсорбера сырья и десорбция из пор адсорбента ароматических углеводородов с помощью изопропилового спирта;
- продувка адсорбента от спирта смесью водяного пара и продувочного газа и деградация слоя адсорбента;
- охлаждения слоя адсорбента до температуры адсорбции циркулирующим продувочным газом.

В процессе физического разделения углеводородной смеси, химических превращений веществ не происходит, температура адсорбции 40–50 °С.

Тепловые эффекты адсорбции и десорбции, ароматических углеводородов близки по величине, но обратны по знаку.

Процесс очистки *n*-парафинов методом адсорбции представляет собой физическое разделение компонентов сырья и химических превращений продуктов не происходит.

Выход очищенных парафинов от свежего сырья составляет 94,5 % масс, десорбата – 5,5 % масс.

Емкость свежего алюмосиликатного адсорбента по поглощенным ароматическим углеводородам составляет 1,4–1,5 % масс. Длительные (в течение 1700 часов) испытания алюмосиликатного адсорбента на лабораторной установке в условиях процесса очистки промышленного образца парафинов показали, что в первых циклах емкость адсорбента по поглощенным ароматическим углеводородам снизилась до 1,32 % масс и удерживалась на этом уровне (в интервале от 1,24 до 1,5 %) в течение всего периода испытания. Срок службы адсорбента принят равным одному году. Средняя расчетная емкость по ароматическим углеводородам 1,2 % масс.

Процесс адсорбционной очистки жидких парафинов осуществляется в стационарном слое адсорбента, загруженного в пустотелый цилиндрический аппарат – адсорбер. Для поддержания слоя внутри него устанавливаются сетки: сверху и снизу слоя. Для равномерного распределения потоков по сечению адсорбера на входе устанавливаются распределительные устройства [5].

В стадии десорбции процесса адсорбционной очистки парафинов образуется смесь десорбата (углеводородная часть) с изопропиловым спиртом. В стадии продувки образуется смесь изопропилового спирта с водным конденсатом. Первая смесь разделится путем отмывки спирта горячей водой с последующим отстоем и отделением углеводородного потока от спирта водной смеси. Смесь изопропилового спирта и водного конденсата разделяется ректификацией. Специальных методов разделения смесей в процессе не требуется.

Из-за экзотермичности процесса, количество адсорбированного вещества падает повышением температуры, а при постоянной температуре увеличивается с ростом давления.

Изотерма адсорбционной деароматизации парафинов наиболее точно описывается адсорбционным уравнением Ленгмюра:

$$a = \frac{a_x \cdot k \cdot p}{1 + kp}, \quad (1)$$

где  $a$  – количество адсорбированного вещества;  $a_x$  – количество адсорбата соответствующие плотному предельному заполнению поверхности адсорбента;  $k$  – количество равновесия процесса адсорбции;  $p$  – давления в системе.

Адсорбция вещества состоит из трех стадий: Перенос молекул из потока к внешней поверхности, зерен адсорбента; диффузия молекул вещества внутрь зерна; собственно акт сорбции, то есть поглощения вещества слоем адсорбента. Уравнение адсорбции из растворов имеет следующий вид:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \delta}{\partial \ln a} \right), \quad (2)$$

где  $\Gamma$  – избыток поглощенного вещества в адсорбированной фазе по сравнению с его содержанием в растворе;  $\delta$  – поверхностное натяжения (энергия) раствора;  $a$  – адсорбируемость по поглощенному веществу.

Для идеальных (разбавленных) растворов возможна замена поглощенного вещества на его концентрацию. В этом случае уравнение Гиббса имеет вид:

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \delta}{\partial \ln a} \right) = \frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \delta}{\partial c} \right). \quad (3)$$

Из уравнения вытекает, что адсорбированная фаза обогащается растворенным веществом, если отношения  $\left(\frac{\partial \delta}{\partial c}\right)$  отрицательно, то есть с ростом концентрации данного компонента, в растворе уменьшается поверхностное натяжение на границе раздела фаз. В противном случае, когда  $\left(\frac{\partial \delta}{\partial c}\right)$  величина положительная, концентрация данного компонента в адсорбированной фазе ниже его концентрации в растворе, такое явление называется отрицательной адсорбцией. Адсорбируемость вещества из раствора зависит от химической природы не только этого компонента, но и растворителя, соотношения компонентов, температура процесса. Основными уравнениями, описывающими кинетику диффузионных процессов в гомогенной среде, являются законы Фика. При стационарной адсорбции диффузия происходит в направлении выравнивания концентраций поглощенного вещества, причем градиент постоянен во времени [2,5–7].

Скорость адсорбции в этом случае выражается первым законом Фика:

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = -D \cdot S \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (4)$$

где  $G$  – количество диффундирующего вещества;  $\tau$  – время;  $D$  – коэффициент диффузии;  $S$  – поверхность перпендикулярная направлению потока;  $c$  – концентрация адсорбции в газовой фазе;  $x$  – координата длины.

Нестационарная диффузия сопровождается адсорбцией, когда концентрация адсорбата в твердой фазе изменяется, а градиент концентрации не постоянен. Для описания нестационарной адсорбции пользуются вторым законом Фика:

$$\frac{\partial(a+c)}{\partial \tau} = -D \cdot S \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (5)$$

где  $a$  – концентрация адсорбата в адсорбированной фазе.

Уравнение (1)–(5) описывают математической модели процесса адсорбционной деароматизации жидких парафинов в условиях нестационарности.

### Литература:

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 598 с.
2. Юсубов Ф.В., Зейналов Р.И., Ибрагимов Ч.Ш. // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 6. – № 5. – С. 861–863.
3. Bathen D., Breitbach M. Adsorptionstechnik. – Berlin : Springer, 2001. – P. 123.
4. Duong Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. – London : Imperial College Press, 2008. – Vol. 2. – P. 337.
5. Юсубов Ф.В., Бабаев Р.К., Ахундов Э.А., Мамедов Э.А. // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 2. – С.16.
6. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. // Austrian Journal of Technical and Natural Science Austria. – 2015. – № 5–6. – P. 123.
7. Юсубов Ф.В., Байрамова А.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 10. – С. 25.

### References:

1. Keltsev N.V. Bases of the adsorptive equipment. – M.: Chemistry, 1984. – 598 p.
2. Yusubov F.V., Zeynalov R.I., Ibragimov Ch.Sh. // Magazine of applied chemistry. – 1994. – Т. 6. – No. 5. – P. 861–863.
3. Bathen D., Breitbach M. Adsorptionstechnik. – Berlin : Springer, 2001. – P. 123.
4. Duong Do. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. – London : Imperial College Press, 2008. – Vol. 2. – P. 337.
5. Yusubov F.V., Babayev R.K., Akhundov E.A., Mamedov E.A. // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2012. – No. 2. – P. 16.
6. Yusubov F.V., Bayramova A. S. // Austrian Journal of Technical and Natural Science Austria. – 2015. – No. 5–6. – R. 123.
7. Yusubov F.V., Bayramova A. S. // Oil processing and petrochemistry. – 2016. – No. 10. – С. 25.