

ПОДБОР УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТА NaX С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

М. Б. Алехина, Е. Н. Иванова, С. Л. Ахназарова, Т. В. Конькова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию 20.05.2013 г.

Аннотация. Методом планирования эксперимента проведен поиск оптимальных условий процесса активации цеолита NaX. Исследована параметрическая чувствительность выбранных технологических показателей (влагосодержание цеолита, емкость по азоту, емкость по кислороду, коэффициент разделения смеси азот–кислород) к изменению четырех факторов (температура, скорость нагрева, состав и удельный объем продувочного газа) и определена комбинация значений факторов, обеспечивающих оптимальные условия активации в исследованном диапазоне.

Ключевые слова: цеолит NaX, активация, адсорбция, азот, кислород, разделение воздуха

Abstract. Search of optimal activation conditions of zeolite NaX was carried out by design of experiments. Parametrical sensitivity of chosen technological indicators (moisture content, capacity for nitrogen, capacity for oxygen, the factor of nitrogen–oxygen mixture separation) was investigated for changing of four factors (temperature, heating rate, composition and specific volume of purge gas) and the combination of factors providing of optimal activation conditions in the studied range was defined.

Keywords: zeolite NaX, activation, adsorption, nitrogen, oxygen, air separation

Адсорбционные свойства цеолитов по макрокомпонентам воздуха (азоту и кислороду) сильно зависят от условий их предварительной подготовки (активации), которая должна проводиться перед загрузкой адсорбентов в установку разделения воздуха. Целью активации является приведение цеолита в состояние, при котором коэффициент разделения смеси азот–кислород имеет наибольшую величину.

Поиск оптимальных условий активации осуществлялся с использованием метода планирования эксперимента [1]. В эксперименте рассматривалось влияние четырех факторов: температуры процесса – x_1 , скорости нагрева цеолита – x_2 , количества диоксида углерода в продувочном газе (азоте) – x_3 , удельного объема продувочного газа – x_4 на технологические показатели процесса активации: остаточное содержание воды в цеолите после активации – y_1 , г/100 г, равновесную емкость по азоту – y_2 , см³/г, равно-

весную емкость по кислороду – y_3 , см³/г, и коэффициент разделения смеси азот–кислород – $y_4 = y_2/y_3$. Четыре фактора (x_1, x_2, x_3, x_4) варьировались в эксперименте на двух уровнях. Для оценки влияния на процесс разделения смеси азот–кислород условий проведения процесса активации цеолитов был использован план – полуреплика от полного факторного эксперимента 2⁴ с генерирующим соотношением $x_4 = x_1 x_2 x_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе был использован промышленный гранулированный со связующим цеолит типа NaX.

Активацию образцов цеолита проводили в токе азота с добавлением диоксида углерода. Заданные значения температуры (300–400°С), скорости нагревания (2 – 3.5 град/мин), количества диоксида углерода в продувочном газе (1–2 об. %), удельного объема продувочного газа (0.19·10⁻³ – 0.59·10⁻³ л N₂/л цеолита) были выбраны на основе данных предыдущих исследований [2,3].

Остаточное влагосодержание образцов определяли как разность в массе тигля с навеской цеолита после активации и после прокаливания при 900°C, отнесенную к навеске после прокаливания.

Равновесные величины адсорбции азота и кислорода образцами цеолитов, активированных в различных условиях, были определены волюмометрическим методом на основе экспериментальных кинетических кривых адсорбции газов. Все измерения были выполнены при 25°C и атмосферном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

План эксперимента в натуральном масштабе и результаты опытов представлены в табл. 1.

Для определения интенсивности влияния исследуемых факторов на выбранные критерии был проведен регрессионный анализ результатов. Коэффициенты уравнения регрессии были определены по формулам для линейных ортогональных планов [1]. Уравнения регрессии адекватно описывают эксперименты и после исключения незначимых коэффициентов имеют вид:

$$\hat{y}_1 = 3.03 - 0.305x_1 + 0.235x_2 + 0.665x_3 - 0.145x_4$$

$$\hat{y}_2 = 9.729 + 1.364x_1 + 2.684x_3 + 2.435x_4$$

$$\hat{y}_3 = 4.101 + 0.166x_1 - 0.371x_2 + 0.189x_3$$

$$\hat{y}_4 = 2.341 + 0.184x_1 + 0.164x_2 + 0.528x_3 + 0.096x_4;$$

где $x_1 = \frac{Z_1 - 350}{50}$, $x_2 = \frac{Z_2 - 2.75}{0.75}$, $x_3 = \frac{Z_3 - 1.5}{0.5}$, $x_4 = \frac{Z_4 - 0.39}{0.2}$,

Z_i – независимые факторы в натуральном масштабе.

Как следует из результатов регрессионного анализа, увеличение скорости нагрева и содержания CO₂ в продувочном газе приводят к росту остаточного влагосодержания в цеолите после активации, y_1 . При этом наибольшее влияние оказывает повышение содержания диоксида углерода в продувочном газе. Изменение температуры в выбранном диапазоне (300–400° С) также значительно влияет на остаточное влагосодержание: с увеличением фактора x_1 происходит уменьшение величины остаточного влагосодержания. С ростом удельного объема пропущенного через слой цеолита продувочного газа величина y_1 также снижается.

Возрастание скорости нагрева несколько снижает равновесную величину адсорбции азота. Рост температуры нагрева, содержания CO₂ в продувочном газе, а также удельного объема продувочного газа при активации цеолита положительно влияют на его емкость по азоту. При этом изменение количества CO₂ в продувочном газе оказывает наибольшее влияние на адсорбционную емкость по азоту.

На равновесную емкость цеолита по кислороду значительное влияние оказывает изменение скорости нагрева, и это влияние носит положительный характер: с увеличением скорости нагрева равновесная емкость по кислороду уменьшает-

Таблица 1

План и результаты эксперимента

№	Условия проведения эксперимента				Остаточное влагосодержание, г/100 г, y_1	Равновесная емкость при 25 °С и 0.1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения, y_4
	Температура, °С, Z_1	Скорость нагрева, град/мин, Z_2	Количество CO ₂ в продувочном газе (азоте), об. %, Z_3	Объем азота, пропущенного через единицу объема цеолита при заданной температуре, л N ₂ /л цеолита, Z_4		по азоту, y_2	по кислороду, y_3	
1	400	3.5	2.0	0.59·10 ⁻³	3.21	15.94	4.62	3.45
2	300	3.5	2.0	0.19·10 ⁻³	4.87	9.08	3.32	2.73
3	400	2.0	2.0	0.19·10 ⁻³	3.34	14.77	4.96	2.98
4	300	2.0	2.0	0.59·10 ⁻³	3.58	9.86	4.26	2.31
5	400	3.5	1.0	0.19·10 ⁻³	2.40	6.45	3.32	1.94
6	300	3.5	1.0	0.59·10 ⁻³	2.58	6.93	3.66	1.89
7	400	2.0	1.0	0.59·10 ⁻³	2.12	7.21	4.17	1.73
8	300	2.0	1.0	0.19·10 ⁻³	2.31	7.59	4.50	1.69

ся. На значение критерия y_3 отрицательно влияет увеличение содержания CO_2 в продувочном газе и температуры активации: они повышают адсорбционную емкость цеолита по кислороду. Изменение удельного объема продувочного газа на адсорбционную емкость цеолита по O_2 влияет незначительно.

Графическая интерпретация результатов регрессионного анализа приведена на рис. 1, на котором показано влияние всех факторов (температуры активации, скорости нагрева, концентрации CO_2 в продувочном газе и удельного объема продувочного газа) на коэффициент разделения смеси азот-кислород. Как видно из рис. 1, величина коэффициента разделения наиболее чувствительна к изменению количества CO_2 в продувочном газе. Увеличение содержания диоксида углерода в продувочном газе от 1 до 2 об.% привело к резкому повышению коэффициента разделения. Скорость нагрева и температура активации практически одинаково влияют на коэффициент разделения: при увеличении данных факторов коэффициент разделения плавно увеличивается. Увеличение температуры процесса в выбранном диапазоне (300–400 °С) положительно влияет на равновесную емкость по азоту, а темп роста значений y_2 выше, чем y_3 . Изменение удельного объема продувочного газа незначительно влияет на коэффициент разделения.

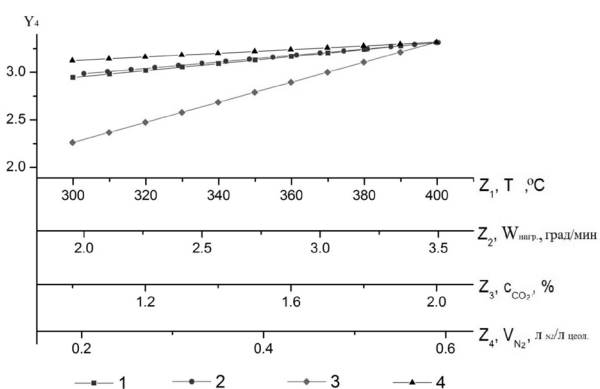


Рис. 1. Индивидуальное влияние факторов на величину коэффициента разделения смеси азот-кислород на цеолите NaX

Как следует из результатов, четкой корреляции между остаточным влагосодержанием цеолита NaX после активации и коэффициентом разделения смеси азот – кислород нет.

Из представленных результатов следует, что присутствие небольшого количества диоксида углерода в продувочном газе во время активации

цеолитов оказывает заметное положительное влияние на адсорбцию азота, в меньшей степени на адсорбцию кислорода и, в связи с этим положительно влияет на величину коэффициента разделения смеси азот-кислород.

В литературе [4-7] имеются указания на то, что примерно в тех условиях, которые отвечают активации, диоксид углерода хемосорбируется в цеолитах. Согласно литературным данным по ИК-спектроскопии, молекулы хемосорбированного диоксида углерода могут находиться в виде карбонат/бикарбонатных ионов вблизи катионов натрия, расположенных в больших полостях цеолита X, у 6-ти членных окон, ведущих в малые полости. По-видимому, карбонатный комплекс в активированном цеолите NaX перегораживает плоскость окна и затрудняет миграцию катионов в малые полости. Это способствует увеличению адсорбции азота активированным цеолитом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахназарова С.Л. Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов с неполной информацией о механизме / С.Л. Ахназарова, Л.С. Гордеев, М. Б. Глебов. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. — 100 с.
2. Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха / Алехина М.Б. [и др.] // Хим. пром. сегодня. — 2011. — № 5. — С. 29-37.
3. Оптимизация процесса активации цеолитов методом планирования эксперимента / Алехина М.Б. [и др.] // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы III Межд. науч. конф. — Белгород: Изд-во БелГУ, 2012. — С. 5-8.
4. Bertsch L. An infrared spectroscopic study of the adsorption of water and carbon dioxide by Linde molecular sieve X / L. Bertsch, H.W. Habgood // J. Phys. Chem. — 1963. — V. 67, № 8. — P. 1621-1628.
5. Jacobs P.A. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part I. Infrared study of carbon dioxide adsorbed on NaCaY and NaMgY zeolites / P.A. Jacobs, Cauwelaert van F.H., E.F. Vansant // Journal of the Chem. Soc., Faraday Trans., I. — 1973. — V. 69, № 6. — P. 1056-1068.
6. Montanari T. On the mechanism of adsorption and separation of CO_2 on LTA zeolites: An IR investigation / T. Montanari, G. Busca // Vibrational Spectroscopy. — 2008. — V. 46, Is. 1. — P. 45-51.

7. Theoretical identification of carbonate geometry in zeolites from IR spectra / A.V. Larin [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 173. – P. 15-21.

Алехина Марина Борисовна — профессор, доктор химических наук, кафедра технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева; e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Иванова Екатерина Николаевна — аспирант кафедры технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева; e-mail: katjuchka1@mail.ru

Ахназарова Светлана Лазаревна — кандидат технических наук, доцент, кафедра кибернетики химико-технологических процессов, Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева; e-mail: zotova35@mail.ru

Конькова Татьяна Владимировна — кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева; e-mail: kontat@list.ru

Alekhina Marina B. — Doctor of Chemistry, Professor, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Ivanova Ekaterina N. — postgraduate student technology of inorganic substances of D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; e-mail: katjuchka1@mail.ru

Aknazarova Svetlana L. — PhD in Technical Sciences, Associate Professor, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; e-mail: zotova35@mail.ru

Konkova Tatyana V. — PhD in Technical Sciences, Associate Professor, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; e-mail: kontat@list.ru