

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-359

P17-98-359

В.Н.Самойлов*, В.К.Федянин

ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИЧЕСКАЯ
АДСОРБЦИЯ ЦЕОЛИТАМИ.
АНАЛИЗ СОСТАВА И ОЧИСТКА НЕФТИ
В НЕФТЕПРОВОДЕ

Направлено в журнал «Нефтегазовые технологии»

*Научный центр прикладных исследований ОИЯИ

1998

К очистке и анализу состава нефти

I.

Сырая нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, в которой присутствуют в малом количестве (около 1%) также производные (нафтеновые кислоты, фенолы), содержащие соединения на основе серы (меркаптаны, производные тиофена) и азот (гетероциклические производные), а также вода. Все эти соединения должны удаляться из нефти. Фенол C_6H_5OH (т.пл. 43° , т.кип. 183°) используется в большом количестве в промышленности. В бензоле, полученном из каменноугольной смолы, содержатся небольшие количества тиофена (гетероциклические соединения), которые невозможно удалить кристаллизацией или перегонкой, вследствие близости температуры кипения C_6H_6 . Тиофен препятствует каталитическому гидрированию, так как благодаря содержащейся в нём сере он отравляет катализатор. Удаление его производят с помощью серной кислоты, которая фильтрует его быстрее бензола или с помощью уксусной ртути.

Молекулярные веса углеводородов нефти от 16 (метан CH_4) до, примерно, 1800-2000.¹ По этому температура кипения повышается при перегонке нефти: растёт по мере улетучивания лёгких фракций.

Поскольку с ростом числа углеводородов растёт число изомеров, обладающих сходными свойствами, то выделение чистых углеводородов с ростом молекулярного веса затрудняется.

Нефть содержит углеводороды трёх классов:

- 1) алканы или парафины (C_nH_{2n+2} , $n = 1, \dots$), газы сопровождающие нефть - низшие алканы: метан, этан, бутан, пропан, изобутан ($n = 1, 2, 3, 4$);
- 2) циклоалканы или циклопарафины (нафтены - C_nH_{2n} , $n = 1, \dots$);
- 3) ароматические углеводороды (C_nH_{2n-6} , $n \geq 6$).

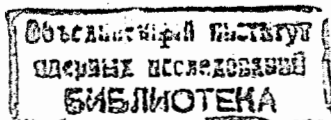
Нефти, полученные в различных регионах, содержат эти углеводороды, но процентное содержание их может сильно варьироваться даже в различных фракциях одной и той же нефти. Нефть не содержит алкенов (C_nH_{2n}) и ацепиленов, однако они возникают при перегонке.

До настоящего времени ни одна нефть не разделена на все свои компоненты. Однако уже выделено более 100 компонентов с температурой кипения около $300^\circ C$. Актуальным является выявление состава высших фракций. [1].

II.

Как и все органические соединения, углеводороды устойчивы только при сравнительно низких температурах. При продолжительном нагревании до достаточно высоких температур углеводороды разлагаются на углерод и водород. При этом такое превращение идёт через ряд промежуточных реакций, в которых возникают другие углеводороды с большей устойчивостью при повышенных температурах. Реакции протекают по одному и тому же типу, однако их различают по температурному интервалу разложения данного углеводорода:

¹Молекулярные веса берутся по отношению к H : ($M = 1$)



- а) реакции крекинга (ниже 650°C),
 б) реакции пиролиза (выше 650°C).

Различают разложение данного углеводорода на первичные продукты (они образуются из исходных углеводородов) и вторичные продукты (они получаются из первичных). При термическом разложении образуются сложные смеси, анализ которых труден. Идентифицировать продукты разложения достаточно сложно. Более или менее удаётся идентифицировать продукты разложения простых углеводородов. Термическое разложение изучают либо в закрытом сосуде, нагревая углеводороды до определённой температуры с дальнейшим анализом продуктов, либо динамическим методом, пропуская углеводород через нагретую до определённой температуры трубу и выводя поток из неё. В последнем случае, а именно он и будет интересовать нас ниже, на термическое разложение влияет температура, продолжительность пропускания, давление в потоке. Существенно также наличие катализатора. Ускоряют разложение, например, железо и никель; можно подбирать и какой-либо другой катализатор "под" изучаемый углеводород. На наш взгляд существенно учитывать процессы сорбции (адсорбцию и десорбцию), в особенности физической сорбции, при которой не рвутся химические связи.

III. Как известно, на атомно-молекулярном уровне можно условно классифицировать хемисорбцию и физическую сорбцию. В первом случае наличие химической реакции n -атомной "молекулы" ($A_1A_2\dots A_n$) с поверхностью. При этом для многоатомных молекул рвутся химические связи молекулы ($A_1A_2\dots A_n$) \Rightarrow $[A_1][A_2]\dots[A_n]$, она активируется, и хемисорбированные атомы $[A_j]$ либо отдают электроны (преимущественно в s - и d -зоны подложки, если речь идёт, например, о переходных металлах), либо забирают их из подложки. Конечно, для простых одноатомных молекул A, \dots , имеем переход $A \Rightarrow [A]$. Реакция идёт при высоких температурах, хемисорбированные атомы $[A_j]$ находятся на сравнительно небольших расстояниях от поверхности ($0,1 - 0,5 \text{ \AA}$),² характерно большое тепловыделение $\Delta Q = 15 - 150$ ккал/моль. Реакция заканчивается при монослойном покрытии $\Theta = 1$. Классическим примером являются хемисорбционные процессы $H_2 \Rightarrow 2[H]$, $O_2 \Rightarrow 2[O]$, $CO_2 \Rightarrow [C]^2[O]$, $N_2 \Rightarrow 2[N]$ и также прочие. Здесь основную роль играет электронная подсистема в системе адсорбат-адсорбент, которая и обуславливает большие энергии связи ϵ_0 (для водорода на переходных металлах $\epsilon_0 \cong 4$ эВ).³ Эффективное взаимодействие между адатомами $\epsilon \cong 0,1 - 0,2$ эВ всегда носит характер отталкивания, теплота адсорбции всегда падает [2, 3]. Хемисорбция является определяющим этапом промышленного катализа. При физической сорбции молекула ($A_1A_2\dots A_n$) не теряет своей индивидуальности, находится на расстояниях $\cong 3 - 4 \text{ \AA}$ от поверхности; теплоты адсорбции могут как падать с заполнением, так и возрастать (либо не меняться) $\Delta Q \cong 0 - 5$ ккал/моль, эффективное взаимодействие в зависимости от перекрывания соответствующих молекулярных орбиталей может носить характер либо притяжения, либо отталкивания

² $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см.

³ $1 \text{ эВ} \cong 0,3710^{-19}$ кал $\cong 24$ ккал/моль.

ния $|\epsilon| \cong 0 \div 0,05$ эВ и обусловлено Ван дер Ваальсовыми силами.

Вклад электронной подсистемы в энергию связи несуществен. При интерпретации можно пользоваться картиной приповерхностного сгущения и разряжения. Притяжение между адатомами $\epsilon > 0$ ведёт к поверхностной конденсации. На поверхности образуются капли.

Здесь возможно образование нескольких слоёв — заполненный монослой служит "подложкой" следующему. Именно этот тип сорбции углеводородов, как правило, имеет место на цеолитах, что и будет проиллюстрировано ниже (см. табл. 1). Естественно, могут иметь место и промежуточные случаи: бензол на цеолитах типа X.

Заметим, учёт даже малых взаимодействий существенен. Они обуславливают так называемые корреляционные эффекты. Нами была развита простая полуфеноменологическая квантово-статическая теория адсорбции, описывающая как хемисорбцию, так и физическую сорбцию [2]. В ней показано, что параметр взаимодействия $|\epsilon| znN_A = Q(\Theta = 0) - Q(\Theta = 1)$ может быть определён из полного перепада изостерических теплот адсорбции [3]. В ϵ для хемисорбции учитывается вклад электронной подсистемы. В уравнение состояния входит комбинация

$$\beta z |\epsilon| = \beta \frac{\Delta Q}{nN_A}, \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (1)$$

k_B — постоянная Больцмана,

T — температура в градусах Цельсия,

n — показатель диссоциации для физической сорбции $n = 1$,

N_A — число Авагадро.

То есть для соответствующих температурных интервалов параметр $z |\epsilon|$ может быть определён. Это будет проиллюстрировано ниже.

1. Обсудим, следуя работе [4], явление адсорбции детальнее. При этом нами будет проанализирована в первую очередь полимолекулярная физическая адсорбция при учёте взаимодействия в адсорбате. Обсуждение будет проводиться на базе представлений о динамическом характере адсорбции [4].

Когда хаотически или направленно движущаяся молекула сталкивается с поверхностью, то в общем случае возможны две ситуации: либо она упруго отразится, либо молекула останется на поверхности некоторое время τ (адсорбируется). При этом направление её движения уже никак не связано с предисторией: первоначальным направлением движения. Скажем, если высокодисперсное твёрдое тело помещают в закрытое пространство, заполненное газом при некотором давлении p , оно начинает адсорбировать газ, что приводит к уменьшению давления и возрастанию массы тела. По истечении некоторого времени устанавливается давление p , а масса тела перестаёт увеличиваться. Количество адсорбированного газа может быть рассчитано по падению давления по газовым законам, или оно может быть определено по возрастанию массы тела.

τ зависит от многих факторов: от места на поверхности, природы поверхности, специфических свойств самой молекулы в газовой фазе, кинетической энергии

молекулы, температур газа и поверхности, взаимодействия в адсорбате. Попадая на поверхность в адсорбат и "проведя" на ней время τ , молекула приобретает новые качества, что маркируется термином "адатом".

Всё это переносится и на адсорбцию из жидкости или раствора, где роль давления играет концентрация адсорбируемого вещества "с".

Адсорбция обуславливается силовым полем у поверхности адсорбента, вследствие которого и возникает адсорбат. При этом частицы могут не терять своей индивидуальности — у поверхности возникают области сгущения, — здесь играют роль Ван дер Ваальсовы силы — этот случай называется физической адсорбцией. Частицы могут вступать в химическую связь с атомами подложки, хемисорбируясь.

Распространённой является и ситуация, когда адсорбированные частицы проникают в объём (классическим примером является водород на палладию и платине), терминологически она выделяется как абсорбция. Вся совокупность явлений: физическая (Ван дер Ваальсова) адсорбция, хемисорбция и абсорбция определяется как сорбция.

В хемисорбции основную роль играет электронная подсистема: адатомы отдают электроны подложке (обычно в s- или d-зоны). При этом происходит разрыв химической связи n-атомной молекулы: $A_n \rightarrow n[A]$. Адатомы локализируются на расстояниях от поверхности $\sim 0,5 \text{ \AA}$. Для хемисорбции характерны:

- 1) монослойные покрытия $\Theta = \frac{N_n}{N}$; $0 \leq \Theta \leq 1$;
- 2) отталкивание между атомами;
- 3) большие энергии связи $\sim 4 \div 5 \text{ эВ}$;
- 4) падение с покрытием Θ теплот адсорбции; сами теплоты адсорбции Q велики: $Q \geq 25 \div 150 \text{ ккал/моль}$.

Разрыв химической связи в присутствии адсорбента обуславливает возникновение на поверхности отдельных атомов и радикалов, что позволяет проводить химические реакции синтеза.

Классическим примером здесь является синтез аммиака, механизм которого был впервые установлен в СССР профессором Темкиным. Подобные адсорбенты (как правило, переходные металлы) называются катализаторами.

Для физической адсорбции характерны: 1) полимолекулярные покрытия, то есть первый монослой является подложкой второго и т.д.; 2) адатомы первого монослоя локализируются на расстояниях $\sim 3 \text{ \AA}$ от поверхности; 3) как правило, имеет место притяжение между адатомами; 4) небольшая величина теплот адсорбции $0 \leq Q \leq 3 \div 5 \text{ ккал/моль}$.

В этом случае из-за притяжения возможна конденсация. Физическая адсорбция является подосновой роста кристаллов, образования зародышей кристаллизации, процессов очистки. Поскольку на цеолитах, а они и являются сорбентами в предложенном нами методе очистки нефти, имеет место физическая адсорбция, то она и будет ниже кратко описана.

Адсорбция на цеолитах обсуждается в работе [5]. Кратко коснёмся основных положений описания физической адсорбции при учёте взаимодействий в адсорбате. Предложено много подходов к её описанию, теоретических моделей, но нам

представляется, что наиболее ясным, не утратившим своего значения и теперь, является динамический подход, восходящий к Ленгмюру. Результаты его удобны и при расчетах на ЭВМ. Ему посвящена монография Я. де Бура [4].

Сущность адсорбции состоит в пребывании на поверхности в течение времени τ попадающих, идущих на неё и задерживающихся на ней n частиц.

В таком случае на единице площади поверхности (см^2) за единицу времени τ могут адсорбироваться σ частицы.

$$\sigma = n \cdot \tau. \quad (2)$$

Поскольку n имеет размерность $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, а τ — с, то σ имеет размерность (см^{-2}) и даёт число молекул, адсорбированных на 1 см^2 поверхности.

Простейший вариант кинетической теории для числа частиц, попадающих на см^2 поверхности за единицу времени (s), даёт следующую формулу:

$$n = \frac{N \cdot p}{\sqrt{2\pi MRT}}, \quad (3)$$

где N — число Авогадро — $6,023 \cdot 10^{23}$,
 $R = 8,31 \cdot 10^7 \text{ эрг/К}^\circ$, $M = N \cdot m$ — молекулярный вес (СГС). Подставив эти численные значения, приходим к следующим, удобным для оценок формулам:

$$n = 2,62 \cdot 10^{19} \frac{p}{\sqrt{MT}}, \quad (3')$$

p здесь даётся в единицах, принятых в кинетической теории: дина/ см^2 . Если давление брать в мм рт.ст., то имеем

$$n = 3,52 \cdot 10^{22} \frac{p}{\sqrt{MT}}. \quad (3'')$$

Для иллюстрации в (3'') выпишем n для $T = 20^\circ\text{C}$ и давления 760 мм рт.ст. для некоторых газов (в молекулах/ $\text{см}^2\text{с}$): $11,0 \cdot 10^{23}$ для H_2 ; $2,94 \cdot 10^{23}$ для N_2 ; $2,75 \cdot 10^{23}$ для O_2 . То есть n имеет порядок числа Авогадро, что намного больше того, что нужно, чтобы покрыть поверхность монослоем. Этим объясняется почти мгновенное окисление поверхностей многих металлов при соприкосновении с воздухом или кислородом.

2. Сложнее обстоит дело с τ . Это и естественно: оно зависит от свойств адсорбента (шероховатости поверхности, места на поверхности, адсорбирующего частицу, температур поверхности T_2 и внешней среды T , давления во внешней среде, энергии связи адатома, взаимодействия между ними и т.д.). Всегда есть опасность вылета частиц с поверхности под произвольными углами, что можно приписать эффектам задержки. Но это может быть связано с побочными эффектами, а не с адсорбцией. Всё вышесказанное весьма существенно именно для физической адсорбции.

Не касаясь модельных оценок τ , кратко остановимся на экспериментальных способах его определения.

Как сказано выше, частица при соприкосновении с поверхностью может либо упруго отразиться, либо задержаться на ней на время τ . Казалось бы, что экспериментально эти процессы разделить не сложно. Но это не так.

Если в первом случае действует закон Кнудсена: угол падения равен углу отражения, то во втором — вылет частиц через время τ происходит под произвольными углами. Если учесть, что реальные поверхности не являются идеально гладкими, и полагая, что средняя высота выступов равна l , то для чёткой идентификации отражения падающего под углом Θ пучка, как известно, необходимо выполнение условия

$$2l \cos \Theta < \bar{\lambda}, \quad \bar{\lambda} = \frac{h}{m\bar{u}}, \quad h = 6,62 \cdot 10^{-27} (\text{эрг} \cdot \text{с}). \quad (4)$$

Для оценки $\bar{\lambda}$ можно воспользоваться формулой де Бройля, где $\bar{\lambda}$ — длина свободного пробега, $m\bar{u}$ — средний импульс частицы массы m , \bar{u} — средняя скорость частицы в газе, которая в простейшем варианте кинетической теории даётся известной формулой:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 145,5 \sqrt{\frac{T}{M}} (\text{м/с}), \quad (5)$$

M — молекулярный вес.

Для O_2 при $20^\circ C$ ($293^\circ K$) $\bar{u} = 440$, для HO_2 $\bar{u} = 587$, т.е. \bar{u} превышает скорость звука (330 м/с). Поскольку $m\bar{u} = \sqrt{\frac{8kTm}{\pi}}$, то для большинства молекул $\bar{\lambda} \sim 10^{-8}$ см ($\sim 1 \text{ \AA}$), что ограничивает фиксируемые углы отражения довольно узким интервалом, расположенным вблизи нормали к поверхности. Если отражение от достаточно гладкой поверхности в разрешённом интервале не наблюдается, а вылет падающих пучков молекул происходит по всем направлениям через время задержки τ или вообще не наблюдается, то можно сделать заключение о наличии адсорбции. Так, на поверхностях скола $NaCl$, LiF угол отражения кислорода ($\bar{\lambda}_{O_2} \cong 0,28 \cdot 10^{-8}$ см) должен находиться в диапазоне большем 74° . Но отражение вообще не наблюдалось. Такая же ситуация имела место и для атомных пучков лития, натрия и цезия. Из (4) следует, что физическую адсорбцию для молекул с большим молекулярным весом надо изучать при отражении под почти нормальным углом падения на поверхность.

Сведения о пребывании молекул на поверхности можно получить, рассматривая обмен энергий между молекулой и поверхностью. Более или менее полностью теплообмен происходит в том случае, когда время пребывания молекулы на поверхности τ много больше периода колебаний молекул поверхности. Это время должно быть более чем в 100 раз больше периода колебаний. (Цифра 100 просто эмпирическая величина). Для эмпирических оценок Кнудсеном был введён коэффициент accommodation "а"

$$a = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1}, \quad (6)$$

здесь T_1 — температура газа, T_2 — температура поверхности, T'_2 — температура десорбирующихся молекул. Если обмен энергий не происходит (отражение по закону Кнудсена), то $T'_2 = T_1$ и $a = 0$. При полной термализации в адсорбате $T'_2 = T_2$ и $a = 1$. Естественно, имеет место и промежуточный случай $T_2 > T'_2 > T_1$ (для определённости мы полагаем, что поверхность имеет температуру ниже температуры газа), $0 < a < 1$. Заметим, что в реальной ситуации поток нефти имеет более высокую температуру, нежели стенки трубопровода, и на пилотной установке (см. ниже) можно изучать особенности физической адсорбции в динамическом режиме. Равновесие в открытой системе адсорбат-адсорбент можно изучать, также поддерживая постоянными температуру T_1 и T_2 , измеряя T'_2 . Здесь возможны эксперименты при достаточно медленно меняющихся T_1, T_2 . Весь диапазон значений a ($a = 0, 1; 0 < a < 1$) наблюдался для различных систем, причём результаты коррелировали с данными по отражению: нарушение закона Кнудсена (τ достаточно заметные) обуславливало значение $a < 1$.

Стоит отметить, что "а" заметно возрастает с увеличением шероховатости адсорбат-поверхности. Основная причина здесь чисто механическая: молекулы газа, перерасеиваясь на механических неоднородностях поверхности (трещины, раковины и т.д.), проводят на ней определённое время. К тому же эффекту приводит и наличие на поверхности достаточно прочно связанных с ней примесей: для гелия на вольфраме, покрытого кислородом ($O_2 \rightarrow 2[O]_w$), $a \cong 0,3$. Как отмечалось выше, всё это и поясняет то обстоятельство, что физическая адсорбция "маскируется" побочными процессами.

Наиболее информативным, на наш взгляд, является определение τ по измерению времени прохождения молекул через узкие капилляры длины l и диаметра d или мембраны с узкими порами с теми же параметрами l, d и l . То есть необходима оценка распределения пор по диаметрам "d" и диагонали "l". Вклад в \bar{t} дают три процесса.

1. Проходя через капилляр, молекулы, сталкиваясь со стенками, отражаются по закону Кнудсена и продолжают движение вдоль него. Этот процесс не связан с τ и вклад в \bar{t} определяют формулой $\frac{l^2}{2d\bar{u}}$, \bar{u} — средняя скорость молекулы.
2. Вклад в \bar{t} , увеличивая его, даёт также и время задержки τ . Он описывается формулой $\frac{l^2\tau}{2d^2}$.
3. Весьма существенным является и учёт поверхностной диффузии в адсорбате (поверхностная подвижность). Диффузия, как известно, может проявляться, происходить как двумерная диффузия, либо по закону случайных блужданий ("прыжками"), когда расстояние, проходимое атомом, даётся формулой типа Эйнштейна: длина "прыжка" r выражается через D_1 и t_1 следующим образом: $r^2 = 4D_1t_1$; $D_1 = \frac{r^2}{4t_1}$. D_1 зависит от взаимодействия между частицами: $D(\epsilon)$. В первом случае $D_1 = \frac{1}{2}L_m\bar{u}$, \bar{u} — средняя скорость молекул, L_m — средняя длина свободного пробега на поверхности.

В этом случае молекула, сталкиваясь со стенками, отражается по закону Кнудсена и, не сталкиваясь с другими молекулами, продолжает движение вдоль капилляра. Этот тип движения называется кнудсеновской диффузией. Суммируя описанные выше три процесса, имеем следующее выражение для \bar{t} в первом случае:

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2d^2} \left(\frac{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}{1 + \frac{3\tau D_1}{2d^2}} \right), \quad D_1 = \bar{L}_m \bar{u}. \quad (7)$$

Вторым механизмом диффузии, как отмечено выше, является "прыжковая диффузия". Она зависит от длины прыжка r и времени задержки τ' . В таком случае $D_2 = \frac{r^2}{4\tau'}$, где $\tau' = \exp \frac{\Delta Q_a}{RT}$ — среднее время пребывания молекулы на адсорбционном центре, ΔQ_a — разность теплот адсорбции на соседних адсорбционных центрах. По структуре τ' сходно с точным выражением для τ (см. ниже), а τ'_0 близка к τ_0 (см. ниже) и связана с периодом колебаний атомов подложки.

В капиллярах могут реализоваться оба типа диффузии. Если диффузия второго типа происходит в течение определённого времени τ , а диффузия первого типа осуществляется в промежутке, то общий коэффициент диффузии даётся формулой

$$D = \frac{1}{3} \frac{d^2 \left(1 + \frac{3}{4} \frac{\tau r^2}{\tau' d^2} \right)}{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}. \quad (8)$$

Среднее время прохождения молекулы через капилляр длиной l и диаметром d даётся формулой Эйнштейна

$$\bar{t} = \frac{l^2}{6D}, \quad (9)$$

и, используя (8), имеем

$$\bar{t} = \frac{l^2}{2d^2} \left(\frac{\tau + \frac{d}{\bar{u}}}{1 + \frac{3}{4} \frac{\tau r^2}{\tau' d^2}} \right). \quad (10)$$

Поправка на поверхностную подвижность весьма существенна. Если не учитывать поверхностную и прыжковую подвижность, то есть считать, что движение через капилляр определяется двумя первыми процессами, описанными выше, знаменатель в (10) равняется единице, и мы приходим к упрощённой формуле, описывающей прохождение через капилляры. Однако это совершенно недопустимо для капилляров малого диаметра. Проиллюстрируем это на примере физической адсорбции органических веществ. Для них $\tau \cong 10^{-4}$ с, $\bar{u} \cong 10^4$ см/с, $\bar{L}_m = 50$ Å. Выбирая $l = 10^{-2}$ см, $d = 10^{-6}$ см (100 Å), получаем $\bar{t} \cong 5000$ с, если пользоваться упрощённой формулой, а если воспользоваться формулой (10) — $\bar{t} = 1/150$ с (!). Для $l = 10^{-3}$ см, $d = 10$ Å (вполне реальные диаметры для промышленного цеолитасилипорита 10 Å — силико-алюмината Na — хорошего сорбента фтор-азотозаместителей углеводородов с $n \geq 5$ [5]) получаем вместо $\bar{t} = 5000$ с величину 1/15000 с. Для прыжковой диффузии, выбирая $\tau' = 3 \cdot 10^{-8}$ с, энергию активации двумерного движения ΔQ_a (равна половине теплоты адсорбции) и r — межатомные

расстояния — получаем для $l = 10^{-2}$ см, $d = 10^{-6}$ см, вместо $\bar{t} = 5000$ с, $\bar{t} = 1540$ с; для $l = 10^{-3}$ см, $d = 10^{-7}$ см, $\bar{t} = 22$ с (!).

Резюмируя, заметим, что каков бы ни был механизм поверхностной подвижности, для узких пор ($d \leq 100$ Å) он весьма существенен и определяет время прохождения через капилляр.

В заключение заметим, что число молекул n , ударяющихся о поверхность (формулы (3'), (3'')), достаточно велико. Это позволяет скомпенсировать малые значения τ и полное число адсорбированных частиц ($\sigma = n\tau$) в ряде случаев много больше монослойных покрытий.

Отметим также, что τ весьма сильно зависит от температуры: простые теоретические соображения, высказанные Френкелем в 1924 г., приводят к формуле

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (11)$$

τ_0 — период колебаний атома в направлении, перпендикулярном поверхности. Для оценок он выбирается $\sim 10^{-12} - 10^{-14}$ с. Q иногда определяется как теплота адсорбции (во всяком случае Q с ней коррелирует). Некоторая расшифровка (11) будет дана ниже в разделе, где будет рассмотрено взаимодействие в адсорбате.

Для τ_0 имеются теоретические оценки, но на практике хорошие результаты даёт формула Линдемана

$$\tau_0 = 4,75 \cdot 10^{-13} \sqrt{\frac{\mu V^{2/3}}{T_S}} \text{ с}, \quad (12)$$

μ — молекулярный вес, V — молекулярный объём (в см³), делённые на число атомов в молекуле, T_S — температура плавления. Для сорбентов с высокими температурами плавления и плотной упаковкой (к ним относятся, в частности, цеолиты) $\tau_0 \sim (5 \div 10) \cdot 10^{-14}$ с.

3. При установлении адсорбционного равновесия в открытой системе газ — твёрдое тело, жидкость — твёрдое тело, газ — жидкость, жидкость — жидкость, число молекул, падающих на подложку n , должно равняться числу молекул, покидающих адсорбат n_v . При этом, при достаточно длительных временах задержки τ , десорбируемая частица, находившаяся в термическом равновесии с атомами подложки, получает необходимую энергию либо извне, либо за счёт флуктуаций тепловой энергии поверхности. Эта энергия должна превышать определённый предел, т.к. десорбция всегда активированный процесс. Энергия десорбируемой молекулы должна превышать энергию связи и энергию взаимодействия в адсорбате, то есть число молекул, покидающих адсорбат $\sim (-\frac{Q}{RT})$ или $[n_v] = \nu \sigma \exp(-\frac{Q}{RT})$. Поскольку $[\sigma] = \text{молекул/см}^2$, ν — имеет размерность с⁻¹ и $[n_v] = \text{молекула/см}^2 \text{ с}$ ([] — обозначение для размерности физической величины). В таком случае $\sigma = n\tau_0 \exp(\frac{Q}{RT})$, $\tau_0 = \nu^{-1}$. Адсорбция в сочетании с отражением приводит к уменьшению τ в $(1 - \alpha)$ раз; $0 < \alpha < 1$.

Эти результаты и выражения для "n" из пункта (2) дают

$$\sigma = \frac{N_p}{\sqrt{2MRT}} \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \quad (13)$$

При постоянной температуре имеем

$$\sigma = K_1 p, \quad K_1 = \frac{N\tau_0}{\sqrt{2MRT}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (14)$$

Эта простейшая формула для изотермы адсорбции носит название закона Генри. При малых покрытиях взаимодействием в адсорбате можно пренебречь и энергия связи, коррелирующая с теплотой адсорбции, постоянна. Последнее не выполняется для хемисорбции и для большинства процессов физической сорбции. Более того, эффекты взаимодействия приводят к корреляционным эффектам даже при малых покрытиях [2]. Так, скажем, вероятность нахождения двух атомов на соседних центрах при монослойной адсорбции $\langle n_f n_g \rangle$ даётся формулой [2]

$$\langle n_f n_g \rangle = \langle n_f \rangle \langle n_g \rangle e^{\beta z \epsilon \Theta} = \Theta^2 e^{\beta z \epsilon \Theta}, \quad (15)$$

а не Θ^2 , $\Theta = \langle \bar{n}_f \rangle$ покрытие (см. ниже), z — число ближайших соседей.

Всё вышесказанное переносится на адсорбцию из растворов при замене p на c — концентрацию адсорбируемой компоненты: $\sigma = k_1 c$, — с тем отличием, что "доставка" молекул адсорбируемого вещества происходит более медленно и возникает конкуренция между молекулами адсорбируемой компоненты и растворителя [1,2].

Для полноты описания приведём выражение для изотермы адсорбции ($\sigma = const$): $p = k_3 \sqrt{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ и изобары адсорбции ($p = const$): $\sigma = k_3 \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$. Выражения эти можно получить в рамках модельных расчётов; структура выражений сходна, но может быть отличие в предэкспонциальном множителе.

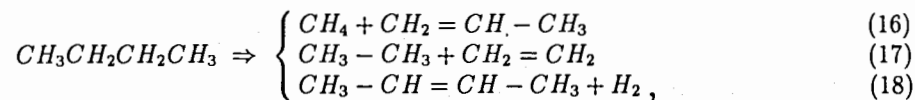
Учёт взаимодействия в задачах физической адсорбции рассмотрен в нашей работе [10].

IV.

Поведение метана (CH_4) резко отличается от поведения других углеводородов, получаемых при разложении нефти. Его устойчивость выше устойчивости других углеводородов (за исключением ацетилена C_2H_2). В отсутствие катализаторов метан устойчив вплоть до $910^\circ C$. При прохождении через кварцевые трубы, нагретые до $1000 - 1200^\circ C$ ($t_{\text{прох.}} = 0,3$ с), зная длину трубы, можно рассчитать скорость прохождения v . При термическом разложении образуются ацетилен, этилен, бутadiен и ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилол, нафталин.

При $T > 1200^\circ C$ получается только ацетилен C_2H_2 . Наличие катализатора может существенно повлиять на эти процессы как в количественном (проценте выхода), так и в качественном отношении ($t_{\text{прох.}}$, ΔT).

Алканы с $n > 1$ разлагаются уже при температурах $400 - 600^\circ C$ (температура разложения тем ниже, чем больше n). При этом образуется низший алкан и меньший алкан. На этот процесс может также существенно повлиять наличие катализатора, ускоряя разрыв химической связи. n -бутан (C_4H_{10}) — нормальный алкан, $n = 4$. Так, разложение n -бутана при $600^\circ C$ и атмосферном давлении идёт по трём каналам:



$$100 \text{ молей } C_4H_{10} \Rightarrow \begin{cases} 48\% \text{ по (16)} \\ 36\% \text{ по (17)} \\ 16\% \text{ по (18)} \end{cases}$$

Таким образом, основной реакцией является (1) — отрыв CH_4 . Этим и объясняется большое количество CH_4 во вторичных продуктах. Ряд примеров можно найти в [1]. Там же достаточно просто и подробно изложены термодинамика термического разложения, механизм гомогенного крекинга (нас он интересует в меньшей степени), образование алкенов (C_nH_{2n}) и ароматических углеводородов.

Отметим, что в нормальных условиях выход необходимого промышленного продукта невелик, но в вакууме, разбавленном инертным газом или водяным паром, при гидролизе гектана ($n = 7, C_7H_{16}$) и температуре $T = 760^\circ C$ получается 75% превращение в этилен (C_2H_4): При пиролизе высших нефтяных фракций (солярового масла) в вакууме имеем 55% выход C_2H_4 . Пиролиз при атмосферном давлении даёт 25% этилена.

Упомянем ещё об одном процессе превращения C_nH_{2n} в процессе пиролиза ($T \cong 700^\circ C$), — полимеризации. При температурах ($T \cong 750 - 1000^\circ C$) идёт активное образование ароматических углеводородов, (в частности, бензольного ряда), оптимальная температура здесь $T \cong 850^\circ C$. В [1] обсуждается то обстоятельство, что характер продуктов при пиролизе при $T \cong 1000 - 1200^\circ C$ остаётся постоянным независимо от исходного сырья; коротко говоря, это связано с тем, что они образуются из одного и того же продукта. В [1] обсуждается из какого именно промежуточного продукта они образуются.

После крекинга именно смесь этих углеводородов и поступает в нефтепровод. V.

Среди алканов идентифицировано большинство нормальных алканов ($n \cong 50$) все изомерные бутаны ($n=4$), пропаны ($n=5, \dots, 7$) и т.п. Показано, что в низкипящих фракциях нефти n -алканы присутствуют в большем количестве, нежели их изомер с разветвлённой цепью. Были выделены многие циклопентаны (см. [1]).

В фракциях, кипящих выше $200^\circ C$, выделены δ_4 -трициклические, вероятно, и полициклические агрегаты. По-видимому, там присутствуют и изолированные, и конденсированные циклы, последние связаны общими атомами углерода.

Заметим, наконец, что наличие в нефти большого числа ароматических углеводородов может объяснить многие специфические свойства нефти: вязкость, высокое выделение тепла при сгорании и т.п. Известен "эффект фильтрации" — особое состояние циклических систем, отличающееся повышенной устойчивостью. Это обусловлено выделением шести π -электронов в цикле или существованием ароматического секстета. К ароматическому ядру присоединяются только те реагенты, которые исключительно богаты энергией, в частности, хемисорбированные

на гетерогенном катализаторе свободные атомы при присоединение водорода.

Нефть, говоря образно, "набита энергией".

Отметим также существование "парафиновых" и "асфальтовых" нефтей. Лёгкие фракции первых содержат много нормальных алканов, мало изоалканов и нафтенос (циклоалканов), вследствие чего бензин парафиновых нефтей имеет пониженное октановое число, мазут этих нефтей затвердевает при $T > 25^\circ C$ и имеет небольшой удельный вес (см. обсуждение в [1]). Напротив, асфальтовые нефти содержат мало парафина (его температура затвердевания выше $25^\circ C$) и большое количество асфальта, и, как следствие, мазут имеет низкую температуру затвердевания и высокий удельный вес. Как следствие, бензин асфальтовых нефтей содержит больше изоалканов и нафтенос и имеет высокое октановое число. В очистке нефти с помощью катализаторов необходимо, по возможности, избавляться от "парафиновой" компоненты.

Традиционные технологии нефти

А. Технологии перегонки. При перегонке нефти получают следующие фракции:

1. Бензин $\Delta T_{кип.} \cong 25 - 200^\circ C (n = 5 - 10)$.
2. Керосин $\Delta T_{кип.} \cong 170 - 270^\circ C (n = 10 - 15)$.
3. Солярные масла $\Delta T_{кип.} \cong 220 - 360^\circ C (n = 12 - 20)$.
4. Мазут (40 - 50% от исходной нефти).
5. Парафин (смесь n-алканов ($n = 20-80$), n-алканы образуют длинные цепи и имеют сравнительно небольшой молекулярный вес).
6. Смазочные масла $M = 300 - 700$.
7. Асфальт $M = 2500 - 3000$.

Б. Технологии крекинга.

1. Каталитический крекинг в газовой фазе при $T \cong 450^\circ C$ и давлении 1-15 атм.; катализатор — природный алюмосиликат, а также силикаты магния и циркония. Как правило, применяется пылевидный катализатор. В процессе крекинга катализатор непрерывно регенерируется сжиганием покрывающего его угля. При этом в процессе образуется больше средних углеводородов ($C_3H_8 - C_{10}H_{22}$), меньше C_1H_4, C_2H_6 , меньше алкенов, больше ароматических углеводородов и изоалкенов, нежели при обычном крекинге. Бензин, полученный из нефти по такой технологии, имеет высокое октановое число и более устойчив.
2. При платформинге используются платиновые катализаторы. Технология дорогая.

В. Технологии получения бензина с высоким октановым числом.

Эффекты детонации бензина достаточно хорошо исследованы. Следует отметить, что "склонность" бензина к детонации пропорциональна содержанию n-алкенов.

Г. Технологии химической промышленности, использующие нефть как сырьё.

Следует подчеркнуть трудность выделения чистых углеводородов. Из сырой нефти выделяют основные фракции - полуфабрикаты с дальнейшей специальной обработкой.

VI.

Центральным моментом в нашем предложении является активное использование адсорбции при очистке и анализе состава нефти в нефтепроводе, в который она поступает после крекинга. Причём решающую роль играет процесс сорбции (физической сорбции) "активной поверхностью" - поверхностью, адсорбирующей и десорбирующей из газа или раствора переносимые ими компоненты [6-8]. Опишем подробнее наше предложение.

После крекинга и пиролиза нефть поступает в нефтепровод. При этом активной поверхностью является внутренняя поверхность контейнера-сорбента в нефтепроводе (кратко называемого сорбером), в которую нефть поступает после крекинга. В определённых местах нефтепровода вставляется сорбер в виде устройств, одна из возможных конструкций которых будет описана ниже. Сорбент в виде пасты может быть нанесён на стенки нефтепровода. (См. рис. 1, где

L — длина нефтепровода,

l_a — длина контейнера-сорбента с адсорбентом ($l_a \ll L$),

D — диаметр трубы нефтепровода,

V — скорость потока нефти с средней кинематической вязкостью ν (для "средней" скорости V);

$$\nu = \mu / \rho,$$

μ — средняя динамическая вязкость;

ρ — средняя плотность; размерность ν - $\frac{(\text{длина})^2}{\text{время}} = \frac{м^2}{с^2}$ (всп).

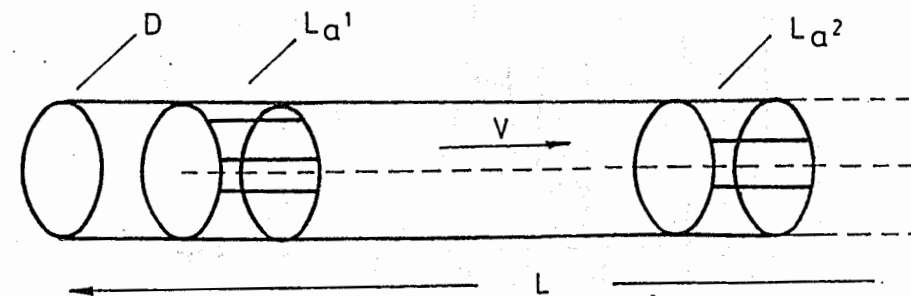
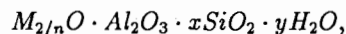


Рис. 1

При этом сразу же встают вопросы об адсорбенте и механизме его использования.

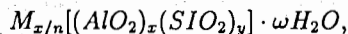
1. Выбор адсорбента — как часть решения задачи по отбору заданных компонент из нефти.
2. Конструкция контейнера-сорбера.
3. Пространственное расположение контейнера-сорбера в нефтепроводе.
4. Создание пилотной установки и проведение реального эксперимента.

Рассмотрим весь круг этих вопросов: идеальным адсорбентом здесь являются на наш взгляд цеолиты — алюминио-силикатные соединения (природные и синтетические), которые описываются эмпирической формулой [5]



где x — обычно равен или больше 2, так как тетраэдры AlO_4 соединяются только с тетраэдрами SiO_4 ; n — валентность катиона.

В общем случае структурная формула цеолитов ближе всего соответствует элементарной ячейке такого состава:



где M — катион с валентностью n ; ω — число молекул воды; y/x — это отношение может принимать значения от 1 до 5 в зависимости от структуры.

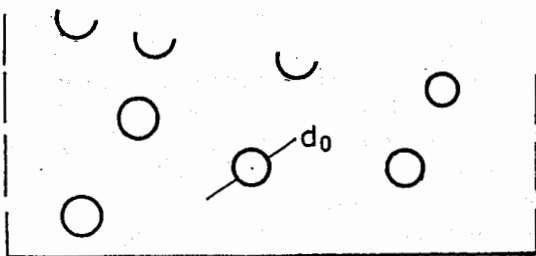
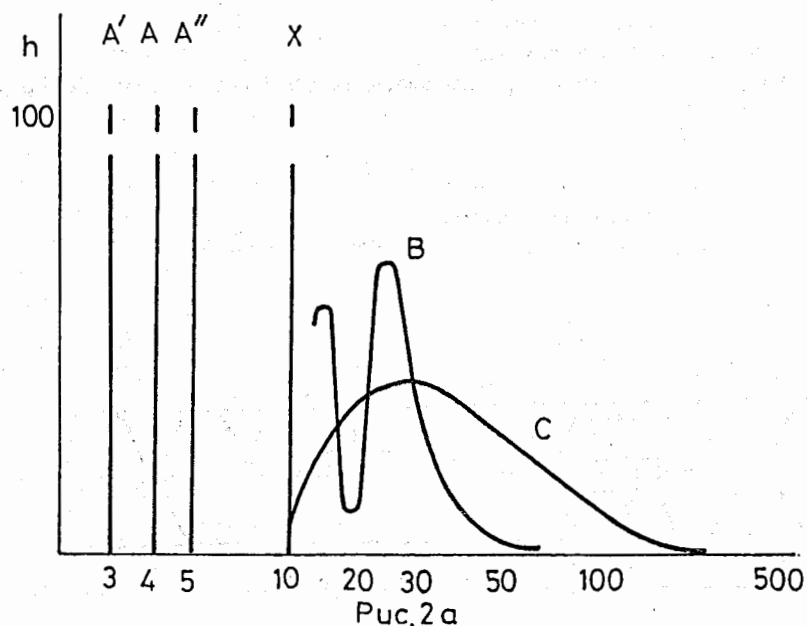


Рис. 26

В квадратные скобки помещён каркас цеолита, который представляет собой бесконечное сочленение через общие вершины тетраэдров AlO_2 и SiO_2 . Они общаются между собой через полости, в которых находится катионы и молекулы воды. Катионы подвижны и могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. Цеолиты маркируются по типу катиона M : $Na(A)$, $K(A)$, $Ca(A)$, хотя за некоторыми сохраняются имена, данные им при их открытии — стилобит, табазит, морденит, и т. п. (см. табл. 1 и рис. 4).

Существенно, что внутрикристаллическую воду в одних цеолитах можно постепенно и обратимо удалить без изменения их структуры, в других при этом происходят необратимые структурные изменения. Именно первые нас и интересуют как сорбенты. Дегидратированный сорбент представляет собой твёрдое кристаллическое тело строго периодических пор диаметром от 3 до 10 Å и глубиной пор порядка 100 Å. Понятие "молекулярные сита" означает способность осуществлять "просеивание" на молекулярном уровне. Молекулярные сита существенно отличаются от других сорбентов, таких как кремнезём и активированный глинозём. (См. рис. 2а и рис. 4. Соотношение диаметров пор различных молекулярных сит, $h \cong 100 \text{ \AA}$).

- A' — цеолит силипорит 3 Å;
- A — цеолит силипорит 4 Å;
- A'' — цеолит силипорит 5 Å;
- X — цеолит силипорит 10 Å;
- B — активированный глинозём;
- C — силикагель.

Силипорит (4 Å) является базовым молекулярным ситом, получаемым при синтезе цеолита типа А. Частично заменяя катионы натрия сита 4 Å катионами калия, получают силипорит 3 Å. Если замещающий катион является кальцием, а не калием, то получают силипорит 5 Å. Силипорит 10 Å является базовым молекулярным ситом, полученным синтезом цеолита типа X.

Продукт	Химическая формула
Молекулярные сита силипорит 3 Å	Силико-алюминат $Na - K$
Молекулярные сита силипорит 4 Å	Силико-алюминат Na
Молекулярные сита силипорит 5 Å	Силико-алюминат $Na - Ca$
Молекулярные сита силипорит 10 Å	Силико-алюминат

(См. рис. 26. Схематичное изображение поверхности цеолита, выходы пор колодцев, глубиной $h \cong 100 \text{ \AA}$, диаметром $d_0 \cong 3 - 10 \text{ \AA}$). После активации-десорбции воды, находящейся в порах, получаем исключительно активный адсорбент. Сочетание периодичности расположения пор (рис. 26) и высокой адсорбционной способности, позволяет селективно сорбировать углеводороды в зависимости от их размеров d . Данные о размерах окон d_0 получены в основном при проведении рентгеноструктурного анализа гидратированных кристаллов. Как упоминалось раньше, размер и форма окон могут меняться в процессе дегидратации, вслед-

ствии деформации каркаса или же изменения мест локализации катионов. Окна могут иметь форму круга (цеолиты А), эллипса (дегидратированный шабазит), что объясняет различие в адсорбции некоторых молекул: адсорбция может зависеть от формы молекул. Ниже мы приведём шкалу размеров молекул и проследим их корреляции с размерами окон. Это представляет возможность подбирать тот или иной сорбент-цеолит под конкретные молекулы. Вопрос о размерах молекул надо решать, проводя квантово-механические расчёты, в которых должны закладываться внутренние параметры молекулы — длины связей, углы между ними, пространственное расположение атомов в ней, распределения электронной плотности, Ван дер Ваальсовы радиусы атомов и т.п. Основной полученной величиной является равновесный, соотносимый с размерами диаметр. Экспериментальные данные по адсорбции позволили сделать вывод, что за размеры адсорбируемых молекул, как правило, надо принимать её кинетический диаметр (см. ниже). Если расчёты размеров молекул и само понятие "размер" достаточно условны, во многом зависят от моделей молекулы и молекулярных взаимодействий, то после установления размеров окон они могут быть проверены по адсорбции того или иного углеводорода на конкретном цеолите. Так, например, цеолит NaA ($d_0 \cong 4 \text{ \AA}$) при температурах $-183, -196^\circ C$ легко адсорбирует кислород $O_2 \Rightarrow (O_2)_{NaA}$, сероводород $H_2S \Rightarrow (M_2S)_{NaA}$, азот же не адсорбируется. Обычно процесс хемисорбции на кристаллах маркируется следующим образом: $A \Rightarrow [A]_1 - [A]_j$; в квадратных скобках — хемисорбирующиеся молекулы, в индексе указывается грань кристалла. Здесь и ниже физическую сорбцию мы будем маркировать так: $A \Rightarrow (A)_{NaA}$. Размеры молекул берутся из расчётов их взаимодействий, модифицируя их тем или иным выбором интервала взаимодействия ϕ/r . Наиболее известным является потенциал Леннарда - Джонса (см. рис. 3):

$$\phi(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]; \quad r_{min} = 2^{1/6}\sigma. \quad (19)$$

Первое слагаемое можно объяснить на основе квантовой механики в картине максимального проникновения электронных плотностей двух молекул, когда начинает преобладать отталкивание, второе — описывает диполь-дипольное взаимодействие (оно, собственно, и определяется как Ван дер Ваальсово взаимодействие). Конечно, это не единственно возможный выбор $\phi(r)$, но он удобен, широко используется в терминах σ, ϵ и интерпретируется весьма широким кругом физико-химических явлений в газах, жидкостях, твёрдых телах; точки r_{min} и σ определяются из требований:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr}\phi(r) \Big|_{r_{min}} = 0 & \quad - \quad \text{"равновесное расстояние"}; \\ \phi(r) \Big|_{\sigma} = 0 & \quad - \quad \text{"минимальное сближение"} \end{aligned}$$

Для таких длинных молекул, как углеводороды критический диаметр принимается равным наименьшему поперечному диаметру. Свои особенности имеются при определении параметров полярных молекул: адсорбция заметно зависит от полярности.

Таблица 1. Размеры различных молекул, полученные на основе [5]

Адсорбат (номенклатура)	Длина, А	Ширина, А	r_{min} , А	σ , А
CO	4,2	3,7	4,25	3,76
CO ₂	5,1	3,7		3,3
H ₂ O	3,9	3,15		2,65
NH ₃	4,1	3,8		2,6
SO ₂	5,28	4,0		3,6
CH ₄		4,2	4,25	3,8
C ₂ H ₂	5,7	3,7	3,7	3,3
C ₂ H ₄	5,0	4,4		3,9
C ₃ H ₈	6,5	4,9		4,3
nC ₄ H ₁₀		4,9		4,3
H ₂ S	4,36	4,0		3,6
Циклопропан		4,75		4,23
CS ₂		4,0		3,6
CCL ₂ F		5,0		4,4
CCL ₄			6,65	5,9
Пропилен			5,0	4,5
Изобутан		5,6		5,0
Бутен-1		5,6		5,0
Бутан-1			5,1	4,5
CF ₄		4,9	5,28	4,7
SF ₆		5,8	6,18	5,5
Н-пентан		7,0		6,2
(C ₄ H ₉) ₃ N			9,1	8,1
(C ₂ F ₅)NC ₃ F ₇		8,7		7,7
(C ₄ F ₉)N		11,5		10,2
Бензол			8,8	5,85
(C ₂ H ₅) ₃ N			8,8	7,8
Циклогексан		6,7		6,0

Расчётные величины σ, r по [5, 11] приведены в табл. 1. На рис. 3 проиллюстрирована корреляция σ и r_{min} в температурном интервале $77^\circ K < T < 420^\circ K$ (точки * и # на рис. 4 соответственно). Выделенные жирным шрифтом на рис. 4 соединения надо удалять из нефти.

В справочных целях в таблице приведены r_{min} и σ в А, σ рассчитана по $r_{min} : \sigma = 2^{-1/6}r_{min}$ [11]. Размеры различных молекул получены на основе (2). Кинетический диаметр рассчитан по r_{min} . Нам представляется целесообразным привести параметры критических размеров некоторых молекул, коррелирующих с σ , в табл. 2.

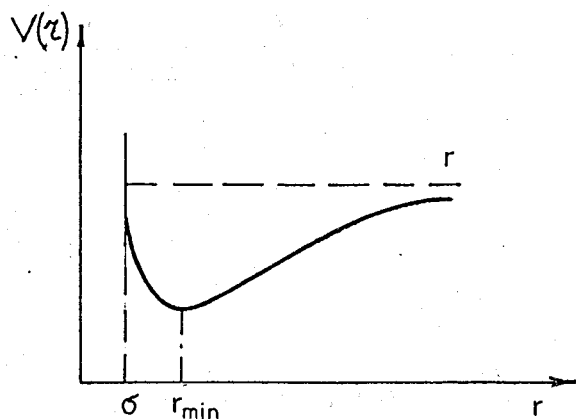


Рис.3

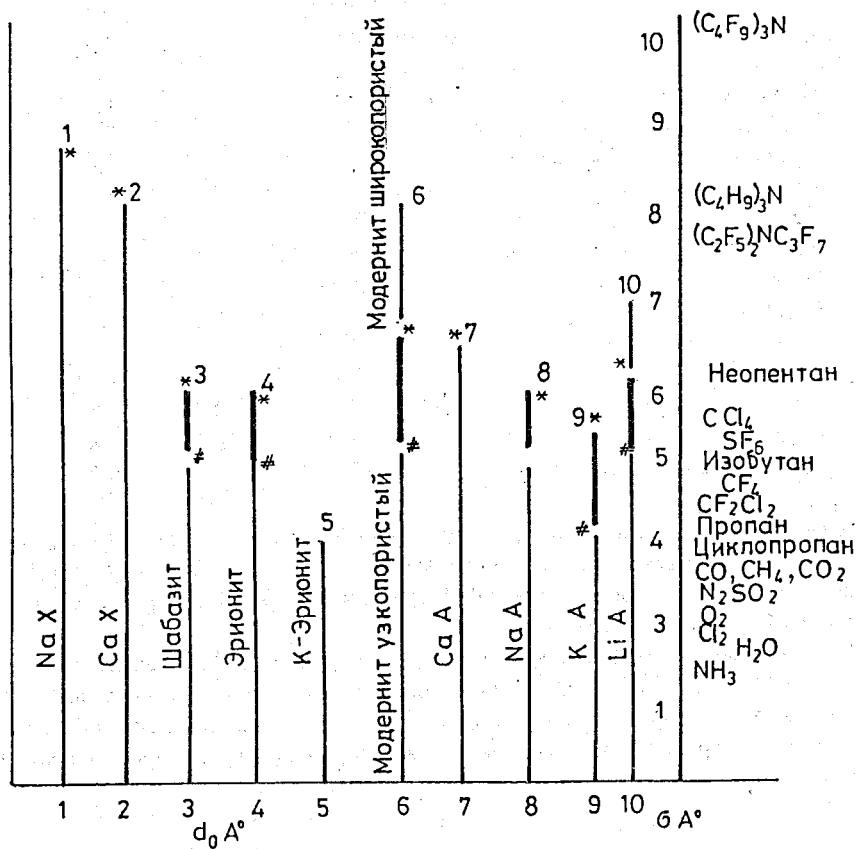


Рис.4

Таблица 2. Критические размеры некоторых молекул

Молекула	Критические размеры, Å
Гелий	2,0
Водород, ацетилен	2,4
Вода, кислород, окись углерода, углекислый газ	2,8
Азот	3,0
Аммиак, сероводород	3,6
Аргон	3,8
Метан (CH ₄)	4,0
Этилен, окись этилена	4,2
Этан, метанол, этанол	4,4
Металмеркаптан	4,5
Пропан, n - C ₄ , до n - C ₁₂	4,9
Пропилен	5,0
Этиломеркаптан, бутен-1, бутен-2 (транс)	5,1
Дифторхлорметан (R22)	5,3
Изо C ₂₂	5,6
Циклогексан	6,1
Толуол, параксилон	6,7
Бензол	6,8
Четырёххлористый углерод	6,9
Метаксилол	7,1
Триэтиламин	8,4

Дегидратированный сорбент может сорбировать частицы, диаметры которых расположены только в этом интервале. Цеолиты — идеальные избирательные сорбенты. Физическую адсорбцию на цеолитах можно представить, как "проваливание" и выход из них.

Огромный материал по цеолитам содержит монография [5]. В ней описаны классификация и номенклатура, структура природных и синтетических цеолитов, их физические и химические свойства, ионный обмен, получение и свойства промышленных молекулярных сит. Достаточно много внимания уделено и адсорбции на цеолитах. Весьма большое место занимают изотермы адсорбции. Они носят в основном лэнгмюровский характер (описывает $\Theta = f(ap)$ при $zc = 0$).

Особую роль играет, однако, изостерическая (дифференциальная) теплота адсорбции. При этом важно поведение её во всём интервале удельных ("монослойных") покрытий S .⁴ Экспериментально измеряемые значения сорбции в см³/г можно пересчитать в условные монослойные покрытия $\theta = Na/N$ [4,9], где Na — число адсорбированных частиц, N — число активных центров (обсуждение см. выше).

⁴Как отмечалось выше [9], понятие полной поверхности для пористых и, особенно, узкопористых сорбентов (а цеолиты экстраузкопористые) достаточно условно.

Полный перепад теплоты адсорбции даётся формулой

$$\Delta q = q_{\text{изо}}(\Theta \Rightarrow 1) - q_{\text{изо}}(\Theta \Rightarrow 0) = [(-\Delta H_1(\Theta \Rightarrow 1)) - (-\Delta H_1(\Theta \Rightarrow 0))], \quad (20)$$

$\Delta H_1 = (H_q - H_1)$ - порциальные молярные энтальпии вещества в растворе и адсорбированных фазах (табл. 1).

Немонотонное поведение её указывает на наличие эффективного взаимодействия в адсорбате ϵ . Иногда её связывают с неоднородностью подложки. В рамках нашей модели, где основную роль играют взаимодействия между ближайшими соседями для дисциативной адсорбции n -частичного комплекса $A_n \rightleftharpoons n[A]$, Δq даётся формулой (1) $\Delta q = nN_A z \epsilon$. Подчеркнём, что именно в экспериментально измеряемые равновесные и динамические характеристики адсорбций входят z и $z \epsilon$.

Как упоминалось выше, в модели со значением $\epsilon < 0$ имеет место отталкивание, а при $\epsilon > 0$ — притяжение. Значения $|\epsilon| < 10$ ккал/моль отвечают физической сорбции или слабой хемисорбции. Для иллюстрации характера адсорбции углеводородов цеолитами приведём таблицу (табл. 3).

Мы видим, что адсорбция углеводородов на цеолитах заключается в следующем:

- 1) физическая сорбция происходит как с притяжением, так и с отталкиванием;
- 2) параметр $z \epsilon$ мал, поскольку $z > 0$ ($z = 3, 4, 6, \dots$), то взаимодействие ϵ - крайне слабое.

Малое значение ϵ имеет следующие исключения:

- а) бензол на CaX , для которого характерно относительно сильное отталкивание, процесс сорбции близок к хемисорбции;
- б) C_2H_6 на H -шабазите — слабое отталкивание при физической сорбции.

Напомним, что для хемисорбции всегда имеем $\epsilon < 0$, где $|\epsilon|$ находится в интервале от 15 до 150 ккал/моль, для физической сорбции возможны и $\epsilon < 0$, и $\epsilon > 0$, хотя второе поведение предпочтительнее.

Зная ϵ , мы можем построить уравнение состояния адсорбента для среднего числа адсорбированных атомов

$$\bar{n} = \frac{N_a}{N}. \quad (21)$$

Оно должно быть соотнесено с Θ , пересчитанным из $\text{см}^3/\text{г}$ [4, 13]. Естественно, желательно и на обратное. Для монослойных адсорбций в простейшем случае самосогласованного поля оно выглядит так:

$$\Theta = (1 - \Theta) \exp[\nu + z \epsilon \Theta] \beta, \quad \nu = K_B T \left(\frac{p_0}{K_B T J_0(\beta)} \right) = K_B T (a \rho_0). \quad (22)$$

Напоминаем, что для полимолекулярной адсорбции изотерма Брунаэра-Эммста-Теллера с учётом взаимодействия даётся формулой (22') [4, 10].

$$V = V_m \frac{kx}{1-x} \cdot \frac{[1 - (r+1)x^r + rx^{r+1}]}{[1 + (k-1)x - k^{r+1}]}, \quad k = \frac{\tau}{\tau_1}, \quad x = \frac{p}{q} = \frac{p\beta\tau_1}{\sigma_0}, \quad (22')$$

Таблица 3

Дифференциальные теплоты адсорбции

Сорбент	t°, C	Угледород	Интервал Θ , $\text{см}^3/\text{г}$	$q(\Theta)$, ккал/моль	Δq , ккал/моль	ϵ , эВ
Тип А (NaA) CaA	-40	C_2H_6	0,1 - 0,8	6,6 - 9,5	2,9	$\cong 0,0206$
	0 - 125	C_3H_8	0,1 - 0,8	8,2 - 10,5	2,3	$\cong 0,02$
	50 - 225	$n - C_2H_6$	0,1 - 0,8	10,2 - 13	0,8	$\cong 0,005$
Тип X (NaX) CaX		Бензол	0 - 0,8	28 - 30	-8	
Тип Y (NaY) CaY (LaY)		Циклогексаны	0,1 - 0,8	14 - 14	0	0
Шабазит		CH_4	0 - 80	4,5 - 5	0,5	$\cong 0,003$
Природный шабазит		C_2H_6	0 - 80	7,0 - 6,2	-0,8	$\cong 0,005$
H-глабазит		C_3H_8	0 - 80	88 - 94	0,6	$\cong 0,003$

Адсорбция идёт на сорбентах, не заключённых в скобки.

Измерена адсорбция разных газов, воды, а также сернистых и азотистых соединений ($H_2, CO_2, N_2, Ar, S, \dots$).

Есть данные по адсорбции на углеводородах при $\Theta = 0, 1$.

Катион замещает H-группой $H_{3,35} Al_{3,35} Si_{8,65} O_{24} 9,26 H_2O$.

Θ надо пересчитывать в "монослойные покрытия".

где τ — время удержания первого монослоя, τ_1 — второго. Именно взаимодействие и модифицирует τ , τ_1 [10]. При $\epsilon \Rightarrow 0$ оно переходит в изотерму Ленгмюра

$$\Theta = \frac{\exp \beta \nu}{\exp \beta \nu + 1}. \quad (23)$$

Поскольку для всех углеводородов Δq малы ($\epsilon \Rightarrow 0$) то, как нам представляется, этим и объясняется "ленгмюровский" характер изотерм, полученных в экспериментах по адсорбции. Отметим дополнительно, что на цеолитах адсорбция углеводородов может носить квазиодномерный, двумерный, трёхмерный характер: $d = 1, 2, 3$. Это зависит от геометрии каналов, соединяющих поры [5]. Необходимо, конечно, учитывать и точность измерений. В обычных физико-химических измерениях точность 20% считается достаточно хорошей.

Однако, несмотря на малость ϵ , этот параметр существен при рассмотрении кинетики: получения аналогичных выражений для скоростей адсорбции и десорбции ($V_{адс}$, $V_{дес}$), определяющих эволюцию покрытия Θ или же количества адсорбированного компонента со временем. Уравнения кинетики даются формулой (6-8).

$$\frac{d}{dt} \Theta_i(x, t) = \frac{l}{\tau_{ch}} \left(\frac{ap}{ap_1} - \delta_i \right) \cdot F(\Theta_i, / \dots), \quad (24)$$

где p — давление в адсорбционной системе, p_1 — в адсорбате; $F(\Theta_i, / \dots)$ — достаточно сложная функция компонент смеси, T, ϵ, \dots

В этой связи представляется необходимым:

- 1) уточнение уже проведённых экспериментов по изотермам адсорбции углеводородов на цеолитах [5];
- 2) экспериментальное получение изостерических теплот адсорбции во всём интервале "покрытий" Θ : от "пустых" пор до полностью "забитых".

Следует отметить, что цеолиты сорбируют воду, сернистые соединения, парафины и азотосодержащие соединения: $d = 1, 2, 3$. Имеются экспериментальные данные по изостерическим теплотам.

Математическому моделированию процесса переноса в газовой и жидкой фазе на активной поверхности будет посвящена отдельная работа.

Перейдём к описанию сорбционной системы: контейнера-сорбента и установок для десорбции.

а). Контейнер-сорбент может быть в одном из подходов реализован в виде цилиндров (расстояние между боковыми стенками может варьироваться). Они выполнены из материала нефтепровода, торцевые и боковые поверхности которых пронизаны порами диаметром $d_0 \Rightarrow 1 \div 1,5$ мм. Размер выбирается из соображений экономической выгоды. Полости между цилиндрами заполнены сорбентом-цеолитом. Поскольку промышленные цеолиты получаются в виде шариков или гранул, размером 0,2-0,3 см и 0,3-0,6 см соответственно, то такая конструкция исключает попадание сорбента в поток и не слишком препятствует прохождению нефти через сорбент. Большой справочный материал по методам таблетирования

и размерам цеолитов содержится в [5] (особенно см. главу 9). Сорбент может быть любой длины l_a , которая определяется размерами области сгущения, оцениваемыми теоретически, а в конечном итоге экспериментально на пилотной установке (см. ниже). Сорбент крепится к внутренней части нефтепровода; необходимо конструктивно решить задачу его замены после того, как адсорбционный цикл закончится. Естественно, замену можно осуществлять сразу нескольких сорбентов на больших участках нефтепровода; срок замены может составлять раз в неделю, месяц. Этот вопрос можно конкретизировать, привлекая лабораторные экспериментальные данные по кинетике динамической сорбции на цеолитах, а также проводя эксперименты на пилотной установке. Схематично контейнер-сорбент представлен на рис. 5.

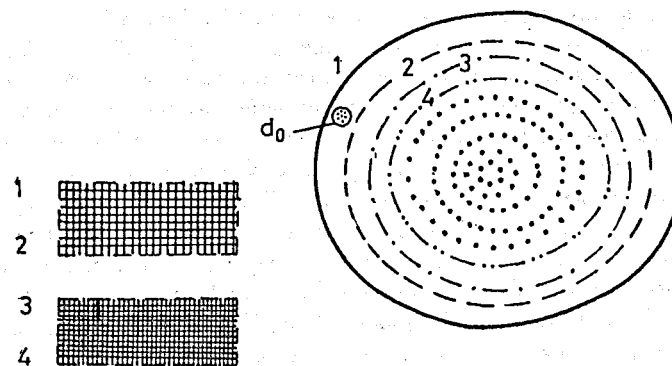
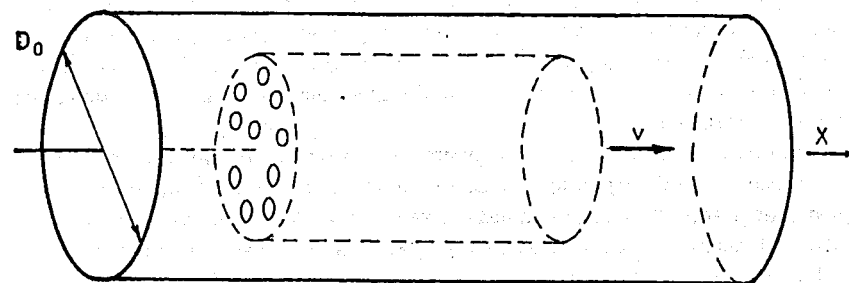


Рис. 5

Контейнер, укрепленный в нефтепроводе, содержит необходимый сорбент. Таким образом, сорбент представляет собой совокупность соосных цилиндров, скрепленных между собой, с диаметрами $D_1, \dots, D_i < D_0$; D_0 — диаметр нефтепровода ($\cong 1$ м); d_0 — диаметр пор сорбента, X — ось нефтепровода, v — скорость потока нефти ($\cong 0,5 - 1$ м/сек) и варьируемые расстояния между боковыми поверхностями.

Итак, ещё раз выпишем фигурирующие здесь параметры.

- D_0 — диаметр трубы нефтепровода ($\cong 1$ м);
 D_i — диаметры скреплённых цилиндров $D_i < D_0$;
 i — количество сорберов;
 d_0 — диаметр пор на торцах и стенках сорбента, $d_0 \cong 1 - 1,5$ мм.

Естественно, предлагаемая нами здесь конструкция сорбера лишь одна из возможных, надо иметь в виду, что наличие в нефти асфальтенов, смол делает её реалистичной лишь для тех нефтей, где их процент мал.

Заметим, что реализация контейнера-сорбера в виде системы соосных цилиндров позволяет резко увеличить величину активной сорбционной поверхности. Она может составить многие квадратные километры. Такая конструкция позволит изготавливать сорберы небольших размеров l_a^i см, что не слишком скажется на транспортировке нефти. Конечно, конкретные размеры, конструктивную специфику, оптимальное число сорберов, расстояние между поверхностями соосных цилиндров (его можно легко варьировать) необходимо определить экспериментально на пилотной установке.

б). После выемки из нефтепровода сорберы (напомним, что они могут иметь небольшие размеры 10–20 см) помещаются в установки для десорбции, которые могут быть размещены через 1–2 км по длине нефтепровода. Удаление адсорбированных углеводородов, воды и отравляющих нефть примесей, как известно, осуществляется либо повышением температуры, либо понижением давления [5], либо путём продувания неадсорбирующихся газов. Поток газа играет ту же роль, что и понижение давления: он понижает парциальное давление адсорбента и, следовательно, способствует десорбции [5]. Для продувания адсорбента-сорбера используются соединения, которые при нормальных условиях могут быть жидкими или газообразными. Сконденсировав поток после продувки, десорбированные углеводороды можно отделить разгонкой и собрать в сопутствующие ёмкости. Существует возможность очищать сорберы, "вытесняя" из них адсорбированные вещества, но, на наш взгляд, этот метод менее экономичен, нежели первые три. Наиболее перспективным и экономичным нам представляется механизм очищения сорберов-контейнеров с переменным давлением и продувкой. В механизме очищения изменением давления не нужно менять температуру: он идёт изотермически. Благодаря этому процесс очищения идёт достаточно быстро. Нужны, конечно, компрессорные установки; энергия расходуется главным образом на "вакуумирование". Этот процесс можно проводить при атмосферном и более низких, нежели в нефтепроводе, парциальном давлении. Упрощённо это можно представить так: (см. рис. 6).

Нами использована "половина" установки обычного адсорбционного цикла; второй "половиной" является нефтепровод с сорбентами-контейнерами. Таким путём, скажем, удаётся извлечь 98% нормальных парафинов от *n*-пентана до *n*-декана. Очищенные сорберы-контейнеры могут быть далее вновь помещены в нефтепровод.

3. Для того, чтобы рассмотреть вопрос о пилотной установке, необходимо описать математически поток нефти в нефтепроводе. В идеале необходимо добавить к уравнениям систему дифференциальных уравнений для *N*-компонентной смеси

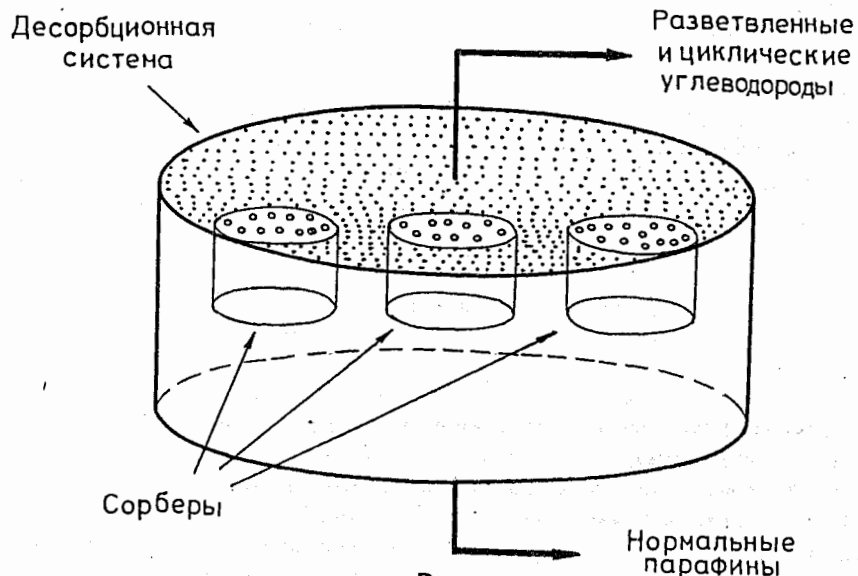


Рис. 6

взаимодействующих ингредиентов. Это будет сделано в нашей отдельной работе. Учитывая, что в нефтепроводах имеем, как правило, стационарное ламинарное течение слабо сжимаемой жидкости, мы будем моделировать установку использования уравнений Навье-Стокса, полагая, что в них фигурируют уравнения величины $\bar{u}(x, t)$, \bar{p} , \bar{v} , $\bar{\rho}$ и т.д. Отбор же той или иной компоненты производит сорбер-контейнер. Таким образом, опуская знак среднего в \bar{u} , \bar{p} , \bar{v} для потока несжимаемой жидкости, имеем следующие уравнения:

$$\frac{D\bar{u}}{Dt} + \frac{1}{\rho} \text{grad} p = \bar{g} + \nu \Delta \bar{u}; \quad (25)$$

$$\frac{D}{Dt} \equiv \frac{d}{dt} + u \frac{d}{dx},$$

- $\bar{u}(x, t)$ — средняя скорость в потоке ($u \cong 0,5 - 1$ м/сек);
 \bar{p} — средняя плотность, $\rho = 1/N \sum_{i=1}^N$;
 p — гидростатическое давление в потоке;
 g — постоянная силы тяжести;
 ν — средняя кинематическая вязкость $\nu = \mu/\rho$;
 $\bar{p} = h(p)$ — уравнение состояния.

Все данные величины могут быть изменены для участка нефтепровода, на котором установлено "n" сорберов, скажем, на расстоянии 500–1000 м. Заметим, что зачастую для вязкой жидкости с постоянной плотностью ρ_0 гравитационный эффект эквивалентен наложению гидростатического давления $\rho_0 G(x, h)$ [12].

Это приводит к перенормировке $p \Rightarrow p - \rho_0 G(x, h)$. Роль обычных граничных

условий у нас играет уравнение (19).

$$\operatorname{div} u = 0, \quad (26)$$

$$u(x)/\Sigma = 0. \quad (27)$$

Доумножая (25) на $\frac{L}{v_0}$ и переходя к безразмерным переменным, получим

$$\begin{aligned} u' &= u/v_0, \\ t' &= v_0 t/L, \\ x' &= x/L, \\ p' &= p(x, t)/p_a, \end{aligned} \quad (28)$$

L — характерные "размеры" (в данном случае, диаметр трубы);

v_0 — скорость потока;

p_a — характерное локальное давление во внешней среде.

Опуская штрихи, получим

$$Du_i = \frac{1}{Re} \Delta u_i + \frac{1}{Fr} \left(\frac{g_i}{g} \right) - \frac{1}{2Ka} dx_i p, \quad (29)$$

$Re = V_0 L / \nu$ — число Рейнольдса;

$Fr = V_0^2 / Lg$ — число Фруда;

$Ka = \rho v_0^2 / 2p_a$ — "кавитационное число".

Мы записали уравнение (6) в компонентах x, y, z ; $i = 1, 2, 3$; соответственно, числа Re, Fr, Ka — безразмерные параметры.

Дополнительно к этим гидродинамическим параметрам вводится кинематический параметр

$$\mu = v_0 / c, \quad (30)$$

μ — число Маха;

c — скорость звука в невозмущённом потоке;

v_0 — стационарная скорость звука.

Для полного описания сжимаемой, вязкой жидкости, в которой возможно образование каверн, струй, обрывов в потоке, необходимо задать уравнения состояния

$$\bar{\rho} = h(\bar{p}).$$

В нефтепроводе это уравнение состояния смеси. Для невязких жидкостей, имеющих однородное строение (чистая вода, воздух и т.п.), при быстрых течениях процесс идёт адиабатически и имеем так называемое политропное уравнение состояния $p = k\rho^\gamma$, $\gamma = c_p/c_v$. Предельный случай $\gamma = 1$ отвечает изотермическому течению. Для жидкости оно (приближённо) выбирается в виде $p_a - p_v = k\rho^\gamma$, где p_v — есть давление при кавитации [12]. Для незначительно сжимаемых невязких

жидкостей и $\mu \ll 1$ можно предполагать $\rho = \rho_0$. Вопрос об уравнении состояния для многокомпонентной вязкой жидкости (даже для двухкомпонентной) открыт и должен решаться методами статистической механики. В случае нефти ($N > 100!$) его можно попытаться решать, скажем, в приближении самосогласованного поля решёточной модели.⁵ Естественно, эта проблема требует дальнейшего исследования. Надо отметить, что некоторые общие выводы из уравнения (22) находятся в замечательном соответствии с техническим опытом по созданию моделей: описанию ситуации для потоков ϕ , характеризующихся v_0, L, ν, p , изучая ситуацию для потоков ϕ в лабораторных масштабах v'_0, L', ν', p' . В нашем случае можно "проиграть" ситуацию в участке нефтепровода приемлемой длины (500–1000 м) на лабораторной (пилотной) установке, размеры которой, расположение сорберов-контейнеров моделируют данный участок нефтепровода. Так, в частности, из (29) следует, что если влияние силы тяжести, сжимаемости и кавитации незначительны, то модель должна иметь то же самое число Рейнольдса Re : моделирование по числу Рейнольдса. Если не имеют значения сжимаемость, кавитация и вязкость, то моделировать надо по числу Фруда Fr . Если можно пренебречь сжимаемостью и вязкостью, то следует сохранять неизменными как число Fr , так и кавитационное число Ka , учитывая гравитационные и кавитационные эффекты.⁶

Таким образом, те или иные слагаемые в (22) не играют роли, как раз тогда, когда малы соответствующие коэффициенты в этом уравнении. Естественно, необходимо при этом привлекать и два других уравнения гидродинамики, которые в безразмерных переменных выглядят так:

$$D_\rho = d_t \rho + dx_i (\rho u_i) = 0; \quad \rho = f(P_a p). \quad (31)$$

В частности, уравнение политропы даёт формулой

$$\rho = (k^{-\gamma}/p) [p_a - p_v]^{-\gamma} = \left[\frac{p}{k(p_a - p_v)} \right]^\gamma.$$

Если можно рассматривать нефть как несжимаемую вязкую жидкость, то можно моделировать по числу Рейнольдса. Но здесь нужно сделать два замечания.

1. Для вязкой несжимаемой жидкости единственным возможным решением, обладающим симметрией нефтепровода (рис. 1) (стационарные течения вязкой жидкости в круглой трубе), являются течения Пуазейля [12], определяемые формулами

$$u_x = a(R_0^2 - r^2), \quad u_y = u_z = 0, \quad (32)$$

при этом

$$-\frac{d}{dx} p = 4\mu a = 4\rho a \nu = \frac{8\nu \rho Q}{\pi R_0^4},$$

⁵См. также [15].

⁶Вопрос о моделировании сжимаемых потоков жидкости и газа необходимо рассматривать отдельно [12].

где $Q = \pi a R_0^4 / 2$ — объём жидкости, протекающей за единицу времени через поперечное сечение трубы — закон Пуазейля–Хатсона. Решение (24) удовлетворяет, как мы видим, условиям прилипания $u_x / \Sigma(r = R) = 0$. Такие течения определяются как "ньютоновские". Многочисленные эксперименты для различных жидкостей подтвердили, что это справедливо для $Re < 2000$ и не выполнимо для $Re > 10^4$. Для $Re > 10^4$ наблюдаемые на опыте течения обычно не обладают ни пространственной, ни временной симметрией и являются турбулентными. Отметим, что в реальных потоках нефти $4 < Re < 10^4$ мы имеем весьма широкие возможности, моделируя теоретически. Специальной обработкой входа в трубу можно добиться ламинарности вплоть до $Re < 4000$. Если же не принимать специальных мер, то при $Re > Re_{кр}$ ($Re_{кр} = 2000$) течение становится турбулентным, а решение (11) неустойчивым. Можно, конечно, как мы и предполагали выше, искать решения (8), обладающие симметрией нефтепровода в среднем (статические):

$$\bar{u}_x = F(r), \quad \bar{u}_r = \bar{u}_\theta = 0, \quad \bar{u}_x(r) = G(r), \quad \bar{u}_{r2} = H(r). \quad (33)$$

Мы приходим к задаче, где выступают "стохастические дифференциальные уравнения" для потока.

Моделируя по числу Рейнольдса, надо соблюдать две предосторожности:

- а) необходимо строить пилотную установку с той же шероховатостью поверхности, что и поверхность нефтепровода. Это означает просто то, что мы при её лабораторной реализации должны использовать тот же материал, что и стенки нефтепровода. В этом случае турбулентность потока в приграничном слое аутентична в нефтепроводе и в пилотной установке;
- б) турбулентность свободного потока должна оставаться той же самой, как для пилотной установки:

$$\tilde{Re} = Re, \quad \frac{\tilde{v}_0 \tilde{R}_0}{\tilde{\nu}} = \frac{v_0 R_0}{\nu}. \quad (34)$$

Поскольку нас интересует поведение той же самой нефти, что пропускается по нефтепроводу, то

$$\tilde{\nu} = \nu, \quad \tilde{v}_0 \tilde{R}_0 = v_0 R_0.$$

Уменьшая радиус установки в "к" раз, $k > 1$, $R_0 = R_0^{1/k}$, мы должны, соответственно, увеличить скорость в "к" раз. Идеально было бы работать с нефтью с уменьшенными числами Рейнольдса ($Re < Re_{кр}$) и участками трубы, представляющими ситуацию на максимальных его длинах. Скажем, при длине нефтепровода $\cong 10^4$ км, участки $\cong 1 - 10$ км.⁷

В зависимости от геометрии трубы нефтепровода не исключено создание нескольких пилотных установок на всём протяжении. Любопытно, что, увеличивая радиус пилотной установки, можно значительно уменьшить скорость потока нефти через неё (до см/с). Это позволит детальнее проанализировать процесс сорбции.

⁷Справедливо и обратное: увеличивая диаметр трубы в "к" раз, надо уменьшить скорость в "к" раз.

2. Роль "граничного условия" в нашем случае играют уравнения кинетики адсорбции, что, как упоминалось выше, обуславливает появление решений совместной системы уравнений (19): главное ламинарное течение, аттрактор, хаотический режим. Этот вопрос полностью открыт и нуждается в исследовании. Для полноты картины опишем моделирование по числу Фруда и по числу кавитации. Вязкость и сжимаемость не играют роли, но в нефти имеются "свободные поверхности", находящиеся под постоянным давлением. При известной смелости их можно отождествить со сгустками углеводородов, возникающими в том или ином месте. Естественно, поведение ламинарного течения нефти в нефтепроводе моделируется в зависимости от геометрии препятствия. Простейшее поведение схематично представлено на рис. 7.

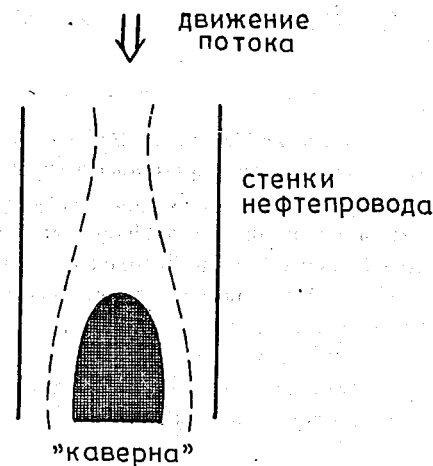


Рис.7

В этом случае налицо появление областей разряжения за сгустками — "каверны". Случай, когда разряжения в жидкости заполняются паром при $p < p_v$ ($p = p_v$ в "каверне", $p > p_v$ в жидкости). А во внешней области имеем характерное давление p_a .

$$K_{a-1} = \frac{2P_a}{\rho_0 v_0^2} \text{ заменяется на } K_{a-1} = \frac{2(P'_a p_v)}{\rho_0 v_0^2},$$

где p_v — давление в "каверне", уравнения (15) переходят в безразмерную форму уравнений Эйлера:

$$D_{u_i} = \frac{1}{Fr} \left(\frac{g_i}{g} \right) - \frac{1}{2k_a} dx_i p; \quad k_a = f \text{трас} \rho_0 v_0^2 2(p_a - p_v). \quad (35)$$

Предполагая, что сгустки возникают самопроизвольно при $p > p_v$, мы должны постулировать возникновение разрывного уравнения состояния, ведущего себя на свободной поверхности следующим образом:

$$\rho = \begin{cases} \rho_0, & p > p_v \\ \rho_v, & p = p_v \end{cases} \quad (36)$$

При заданных p_a и p_v преобразования подобия

$$x'_i = \alpha x_i; \quad t' = \beta t, \quad m' = \gamma m \quad (37)$$

не изменяют соотношений (36), если не изменяется величина Ka в (25).

Преобразование (37) проводится таким образом, чтобы число Fr не менялось. В частности, если

$$R_0 : \tilde{R}_0 = 1 : \alpha, \quad \tilde{R}_\alpha = \alpha R_0, \quad (38)$$

$$(P_a - \tilde{P}_v) = \tilde{\alpha}(P_a - P_v), \quad \tilde{V}_0 = \sqrt{\alpha'} V_0,$$

то

$$\tilde{Ka} = Ka, \quad \tilde{Fr} = Fr. \quad (39)$$

Мы должны решать уравнения Эйлера совместно с уравнениями на фиксированной поверхности — поверхности нефтепровода (5) и условиями на свободной поверхности разрывного типа (36). "Свободная поверхность" может моделировать сгустки углеводородов самой различной конфигурации: сферической, цилиндрической, плоской, эллипсоидальной и т.п. В отдельных участках реального потока нефти подобного рода "кластеры" безусловно присутствуют и на этих участках можно использовать моделирование по числу Фруда с понижением "давления".

Моделирование по числу Маха $\mu = v_0/c$ (v_0 — скорость толчка, c — скорость звука), хорошо передающее ситуацию для сжимаемых невязких течений при скоростях, близких к скорости звука, нам здесь не понадобится.

Литература

- [1] К.Д.Неницеску. Органическая химия. Т1, М, "ИЛ", 1962, 863с; т2, М, "ИЛ", 1963, 1047с.
- [2] В.К.Федянин. "Учет взаимодействия между молекулами в задачах адсорбции и абсорбции". ЖФХ 44, 1970, с.495-505; 45, 1971, с.2867-2875; 46, 1972, с.119-127.
- [3] В.К.Федянин. "К вопросу о теплоте адсорбции при учете взаимодействия между молекулами". Кинетика и катализ 10, 1969, с.1391-1392; 12, 1971, с.119-127.
- [4] Я де Бур. "Динамический характер адсорбции" М "ИЛ", 1962, с.290.
- [5] Д.Брек. "Цеолитовые молекулярные сита". "Мир", Москва, 1969, с.718.
- [6] V.K.Fedyanin. "Dynamic of sorption of interacting particles". JINR Rapid Comm., 2[59]-93, Dubna, 1993, pp.16-20. (В работе приведен список работ авторов по кинетике сорбции).
- [7] В.К.Федянин. "Процессы переноса в средах с активной компонентой", ЖФХ, т.69, N8, 1995, М, с.1904-1909.
- [8] В.К.Федянин. "Диссипативная адсорбция при наличии активной поверхности", ЖФХ, т.69, N4, с.1995.
- [9] С.Грег, К.Синг. "Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость". Мир, Москва, 1984 (2 издание).
- [10] V.N.Samoilov, V.K.Fedyanin, "Interaction in the adsorbate in polimolecular adsorption problems", JINR Rapid Comm., 1988; papers of the 15th Inpac Conference on Chemical thermodynamics, July 26 - August 1, 1998, Porto, Portugal.
- [11] M.O.Hirschfelder, C.F.Cirtics, R.B.Bird. "Molecular Theory of Gas Liquides", John Wiley, Sons New York, 1954, pp.215-1110.
- [12] Лэмб. "Гидродинамика", Мир, Москва, 1952.
- [13] О.Ю.Баталин, А.И.Брусиловский, М.Ю.Захаров. "Фазовые равновесия в системах природных углеводородов". Москва, "Недра", 1992, с.272.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 декабря 1998 года.