



Московский государственный университет им.  
М.В.Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра химической технологии и новых материалов

# **ИЗБРАННЫЕ ГЛАВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Л.И.Хейфец, В.Л.Зеленко, Ю.В.Павлов

**ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРОЦЕССОВ  
АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Москва 2004

## Содержание

<b>1. Введение.....</b>	<b>4</b>
<b>2. Типы адсорбционно-десорбционных циклов, используемых при разделении газовых смесей.....</b>	<b>9</b>
<b>3. Математические модели процессов адсорбционного разделения газовых смесей.....</b>	<b>13</b>
3.1. Квазигомогенный подход к моделированию адсорбции.....	13
3.2. Дискретные модели .....	14
3.3. Непрерывные модели.....	17
3.3.1. Общие сведения .....	17
3.3.2. Равновесная дисперсионная модель в приближении постоянной скорости газового потока в слое .....	20
3.3.3. Равновесная модель идеального вытеснения в приближении постоянной скорости газового потока в слое .....	25
<b>4. Решение диффузионных задач методом автоматической переменной .....</b>	<b>30</b>
4.1. Диффузия в полубесконечном слое сорбента.....	30
4.2. Конвективная диффузия в полубесконечном слое сорбента ..	36
4.3. Понятие о стационарном фронте.....	41
<b>5. Разделение бинарной газовой смеси по способу PSA.....</b>	<b>49</b>
5.1. Краткое описание технологической схемы .....	49
5.2. Элементы технологической схемы разделения газовой смеси по способу PSA.....	52
5.3. Особенности технологической схемы разделения газовой смеси по способу PSA.....	57
5.4. Эффективность разделения газовой смеси по способу PSA ...	65
5.4.1. Минимально необходимая работа разделения .....	65
5.4.2. Оценка эффективности процесса разделения по способу PSA .....	66
5.4.3. Диаграмма потерь эксергии при разделении газовой смеси по способу PSA .....	67
<b>6. Литература .....</b>	<b>69</b>

## 1. Введение

Разделение воздуха на составляющие компоненты - одна из классических задач химической технологии. Состав воздуха – 78% азота, 21% кислорода, 1% аргона- указывает на то, сколь важная сырьевая база окружает нас. В больших количествах кислорода нуждаются прежде всего металлурги и энергетики. Азот – важнейший компонент промышленности удобрений (аммиак, азотная кислота). Особо чистый азот используется как инертная атмосфера в производстве современной микроэлектроники. Жидкий азот – источник холода во многих практических приложениях. Поскольку воздух представляет собой смесь газов, то при его разделении можно воспользоваться относительно простыми технологическими решениями, такими, как дистилляция, адсорбция и мембраны.

При **дистилляционном** разделении предварительно охлажденный воздух делят на компоненты в ректификационных колоннах. В промышленности этот метод восходит к пионерским работам Линде начала 20 века. При давлении около 10 атм температура конденсации воздуха составляет примерно 112К. Температуры кипения азота и кислорода различаются на величину порядка 10°С, что позволяет надежно разделить их методом дистилляции. Таким образом, при дистилляционном методе проблема разделения - это проблема получения холода. Термодинамика подсказывает, чтобы получить холодный воздух, его нужно сжать, а затем дать ему расшириться и при этом заставить произвести механическую работу. В соответствии с законами термодинамики воздух в этом случае должен охлаждаться. Машины для охлаждения газа за счет его расширения с совершением внешней работы называют **детандерами** (от французского *detendre* –

ослаблять). По конструктивному решению детандеры могут быть поршневыми или турбинными.

До сороковых годов прошлого века для получения жидкого воздуха пользовались только поршневыми детандерами. По существу, такой детандер - это аналог паровой машины, только работает в нем не пар, а сжатый воздух. Чтобы получить жидкий воздух с помощью таких детандеров, нужны были давления порядка 200 атм., причем по неизбежным техническим причинам на разных стадиях процесса давление было не одинаковым: от 45 до 200 атм. КПД установки был немногим выше, чем у паровой машины, а сама установка получалась сложной, громоздкой и дорогой.

В конце 30-х годов выдающийся советский физик академик П.Л. Капица предложил использовать в качестве детандера турбину. Сама по себе такая идея не представляется новой, ее еще в конце девятнадцатого века высказывал Дж. Рэлей, но к.п.д. "докапицынских" турбин для сжижения воздуха был невысок. Поэтому небольшие турбодетандеры лишь выполняли кое-какую подсобную работу при поршневых детандерах. Главная особенность турбодетандера Капицы в том, что воздух в нем расширяется не только в сопловом аппарате, но и на лопатках рабочего колеса. При этом газ движется от периферии колеса к центру, работая против центробежных сил.

Турбодетандер Капицы является "сердцем" любой современной установки для получения жидкого воздуха. Турбодетандер "делает" холод с помощью воздуха, сжатого всего лишь до нескольких атмосфер. Очевидно, что давление в 6 атм получить намного проще и дешевле, чем давление в 200 атм. Немаловажно и то, что энергия, которую отдает расширяющийся воздух, не пропадает напрасно, она

используется для вращения ротора генератора электрического тока. Современные дистилляционные установки для разделения воздуха, в которых холод получают с помощью турбодетандеров, производят в час тысячи нормальных кубометров газообразных продуктов.

Для разделения воздуха в меньших масштабах целесообразно использовать другие методы, при которых отпадает надобность в низкотемпературном холоде. Такими методами сегодня являются **адсорбционный** метод по способу PSA (Pressure Swing Adsorption) с использованием молекулярных сит и **мембранный** метод с использованием селективных синтетических мембран. У каждого из этих методов есть своя «ниша» в современной экономике. В таблице приведены сравнительные характеристики процессов, определяющие их применимость. Конечно, окончательный выбор должен быть сделан на основе полного анализа с учетом всех факторов (цена электроэнергии, требования чистоты продукта, объем производства, объем спроса, производительность единицы объема оборудования). Ниже мы подробно познакомимся с **адсорбционным** процессом разделения воздуха по способу PSA, когда в качестве основного продукта получают обогащенный кислородом воздух.

Производительность и качество продуктового газа, получаемого в промышленных газоразделительных установках, работающих по адсорбционному методу, достигаются не только за счет увеличения объема адсорбента, но и за счет оптимизации временной протяженности режимов и стадий, составляющих цикл «адсорбция–регенерация». Чтобы этого добиться, необходима тщательная предварительная работа, в основе которой лежит математическое моделирование адсорбционных процессов с различной длительностью режимов адсорбции и регенерации. Математическая модель должна

учитывать конечную скорость релаксации профиля давления вдоль слоя адсорбента при частой смене стадий цикла и влияние непрерывного изменения условий фильтрации газовой смеси на динамику адсорбционного газоразделения.

Таблица

<b>Процесс</b>	<b>Положительные факторы</b>	<b>Отрицательные факторы</b>
Мембранный процесс	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Низкие капитальные затраты</li> <li>• Простота конструктивных решений</li> <li>• Быстрый выход на стационарный режим</li> <li>• непрерывность</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Трудности синтеза высокоселективных мембран с большой поверхностью</li> <li>• Неэкономичен для больших мощностей</li> <li>• Малая производительность</li> </ul>
Адсорбционный процесс	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Умеренные капитальные затраты</li> <li>• Относительно высокая чистота продукта</li> <li>• Быстрый выход на стационарный режим</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокий уровень шума</li> <li>• Сложно изменять производительность установки с сохранением качества продукта</li> <li>• Относительно невысокая энергетическая эффективность</li> <li>• периодичность</li> </ul>
Низкотемпературная дистилляция	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая чистота продукта</li> <li>• Относительное удобство транспортировки жидкого продукта</li> <li>• Чистый побочный продукт (азот)</li> <li>• непрерывность</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Большие капитальные затраты</li> <li>• Много вспомогательного оборудования</li> <li>• Большие времена выхода на стационарный режим</li> <li>• Только для крупного производства</li> </ul>

Учет локального взаимодействия фильтрационного потока и межфазного массообмена требует использования сложных математических моделей и вычислительных методов. Математические модели промышленных установок разделения газовых смесей методом коротко-циклового адсорбции (КЦА) базируются на известных физико-химических принципах, сформулированных в различных областях науки: адсорбции, термодинамики, газодинамики, тепло- и массопереноса.

Помимо теоретического анализа и создания пакета программного обеспечения, математическое моделирование необходимо включает комплекс «обратных» задач, когда на основе полученных экспериментальных данных определяют основные равновесные и кинетические параметры, характеризующие эффективность адсорбционного разделения компонентов газовой смеси на образцах товарных партий цеолитов, предполагаемых к использованию на промышленных установках. Оценка реальных величин этих параметров необходима для обеспечения предсказательной способности математической модели и возможности оптимизации конструкционных и режимных параметров промышленных установок.

## **2. Типы адсорбционно-десорбционных циклов, используемых при разделении газовых смесей**

По своей сути адсорбция является сугубо нестационарным процессом, с течением времени избирательность слоя снижается и в конце концов наступает равновесие между сорбентом и газовой фазой. Далее необходимо либо заменить адсорбент, либо его регенерировать, объединив режимы адсорбции и десорбции в единый цикл. Вследствие технологической целесообразности в основном осуществляются циклические адсорбционные процессы. Процессы, в которых используются адсорбционные циклы в неподвижном зернистом слое адсорбента, принято делить на четыре основных типа, главным образом в зависимости от способа осуществления десорбции (регенерация адсорбента), которая является самой неэффективной стадией процесса. Собственно адсорбция обычно протекает быстро и с высокой степенью эффективности.

**Циклы с переменной температурой (Temperature Swing Adsorption).** В данном цикле используются разные температуры для адсорбции (более низкая температура) и для десорбции (более высокая температура), и, следовательно, работают между двумя изотермами. Количество вещества, адсорбируемое в каждом цикле, соответствует разности между величинами адсорбции при двух различных температурах. В цикле с переменной температурой можно достичь большой степени заполнения адсорбента, но для этого необходимо понизить температуру слоя, вводя дополнительную стадию охлаждения. Нагревание слоя адсорбента можно осуществлять двумя методами: горячие газы пропускают непосредственно через слой адсорбента, одновременно выдувая из него адсорбат, или же



горячие газы пропускают по змеевику, помещенному в слой адсорбента.

**Циклы с десорбцией путем продувания газа (Volume Swing Adsorption).** В этом цикле при проведении десорбции через слой адсорбента продувается неадсорбирующийся газ. Поток газа играет ту же роль, что и понижение давления, он понижает парциальное давление адсорбата и, следовательно, способствует десорбции. Десорбирующийся продукт выносится продуваемым газом из слоя адсорбента. Чтобы вернуть продуваемый газ в цикл, из него нужно выделить продукт. Для продувания адсорбента используют вещества, которые при нормальных условиях могут быть жидкими или газообразными. Конденсирующееся вещество применять значительно удобнее, так как уменьшаются энергетические затраты на его циркуляцию. Поток паров из адсорбера можно сконденсировать, десорбируемое вещество отделить разгонкой, а продуваемую жидкость жидкостным насосом снова подать в цикл.

**Циклы с вытеснением.** В цикле с вытеснением вещество из слоя адсорбента вытесняется хорошо адсорбирующимся газом или паром, который после этого следует отделить от адсорбата и неадсорбирующихся продуктов. Если вытесняющее вещество адсорбируется значительно прочнее, чем адсорбат, оно вытесняет адсорбат из слоя. Если же используется сравнительно слабо адсорбирующееся вещество, десорбция продукта может происходить как вследствие вытеснения, так и вследствие продувания. Если вытесняющее вещество прочно адсорбируется, удалить его из цикла достаточно сложно. Применение процесса с продувкой замещающего вещества имеет важное преимущество в тех случаях, когда извлекаемый целевой продукт чувствителен к высокой температуре.

**Циклы с переменным давлением (Pressure Swing Adsorption, PSA).** Наиболее распространенным и эффективным методом промышленного разделения воздуха на твердых адсорбентах является метод коротко-циклового адсорбции с переменным давлением, или способ PSA (Pressure Swing Adsorption), предложенный в США в 1960 г. Чарльзом Скарстромом (Charles W. Skarstrom). Метод Скарстрома получил широчайшее распространение в химической технологии. Применительно к задаче разделения воздуха метод осуществляется практически в изотермических условиях и позволяет получать на выходе газовую смесь, содержащую до 95 % кислорода (в качестве адсорбентов в основном используются цеолиты типа NaX и CaA). Адсорбцию проводят при более высоком давлении, чем десорбцию, и разность в заполнении адсорбента адсорбатом равна разности между величинами адсорбции при двух давлениях.

Преимуществом цикла с переменным давлением является отсутствие в нем продолжительных стадий нагрева и охлаждения адсорбента. Благодаря этому длительность цикла может быть очень небольшой. Этим объясняется в литературе второе название этого способа – *коротко-цикловая адсорбция*. Быстрые циклы можно проводить в слое адсорбента меньших размеров, достигая высокой чистоты продукта. Энергия расходуется главным образом на сжатие газа. Процесс возможно проводить как при пониженных, так и при комнатной температурах.

Очевидно, что при разработке и оптимизации условий проведения процесса необходимы термодинамические данные о равновесии (изотермы, параметры, теплоты адсорбции) и кинетические данные исследуемых систем (гидравлика, массообмен) при варьируемых внешних параметрах (температура, давление). Для

этого требуются как данные для чистых компонентов (в данном случае это азот, кислород) в отдельности, так и для их смесей, поскольку в практическом применении цеолитов в PSA процессе происходит адсорбция и разделение именно многокомпонентных смесей.

Следует отметить, что адсорбционные и сепаративные свойства цеолитов значительно различаются для большого разнообразия существующих и нашедших практическое применение цеолитных структур и их разнообразных катионообменных форм. В результате чего оказалось необходимым создание математических моделей, позволяющих достаточно точно описывать процессы адсорбции на конкретных цеолитах, с целью предсказания равновесных адсорбционных параметров, подбора оптимальных условий проведения эксперимента для определенного типа цеолитной структуры и поиска максимальной эффективности процесса.

### **3. Математические модели процессов адсорбционного разделения газовых смесей**

#### **3.1. Квазигомогенный подход к моделированию адсорбции**

Процессы адсорбции в слое сорбента протекают на 3-х масштабных уровнях: на масштабе слоя (обычно этот масштаб порядка 1 м), на масштабе отдельного зерна адсорбента (порядка  $10^{-3}$  м) и на масштабе отдельной поры внутри зерна (для мезо- и микропористых адсорбентов этот масштаб порядка  $10^{-7}$  –  $10^{-9}$  м). Наличие в системе столь разных характерных масштабов указывает на существенную неоднородность геометрической структуры слоя, ее иерархичность.

Объем газовой фазы в слое адсорбента образован промежутками между зернами, а объем твердой фазы слоя образован контактирующими между собой зернами адсорбента. Оба этих объема отличаются нерегулярностью в распределении основных геометрических параметров, таких как форма промежутков, их связь между собой, доля объема промежутков от общего объема слоя в рассматриваемой области адсорбера. Объем газовой фазы в зерне адсорбента образован системой пор, а объем твердой фазы зерна адсорбента, образован материалом, из которого состоит зерно. Распределение этих фаз внутри зерна также отличаются существенной нерегулярностью, например, характерный размер пор может меняться на несколько порядков: от микропор ( $10^{-9}$  м) до крупных мезопор ( $10^{-7}$  м) или макропор ( $10^{-6}$  м).

Естественно, что основные характеристики процесса, такие как концентрации и потоки, испытывают значительные флуктуации при переходе от точки к точке внутри слоя или внутри зерна. Масштаб

этих флуктуаций зависит от уровня иерархии, на котором мы рассматриваем явление. Чтобы воспользоваться непрерывными моделями, необходимо провести осреднение флуктуирующих величин. Процедура осреднения выглядит одинаковой для слоя и для зерна. Выбирается некоторый элементарный объем, содержащий достаточно большое число элементов структуры (зерен адсорбента или пор в зерне), причем размер выбранного элемента структуры должен быть много меньше характерного размера рассматриваемой области (слоя или зерна).

### 3.2. Дискретные модели

Исторически первыми были модели, представляющие слой адсорбента системой одинаковых частей - ступеней или «тарелок», причем последнее название восходит к представлениям, развитым в теории дистилляции. Принимают, что каждая ступень состоит из 2-х частей: газовая фаза и твердый адсорбент (рис. 3.1).

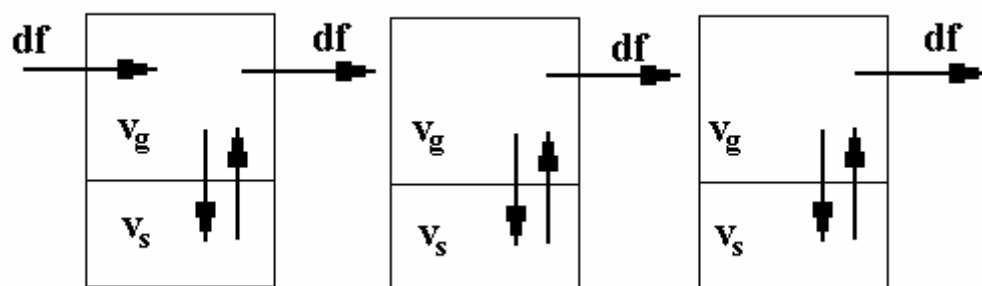


Рис. 3.1. Схема адсорбера в «тарельчатом» представлении.

Объем газовой части любой из ступеней одинаков и равен  $v_g$ , объем твердой фазы любой из ступеней одинаков и равен  $v_s$ , число ступеней равно  $n$ . Сумма объемов твердой фазы по всем ступеням равна общему количеству адсорбента в слое.

Для простоты рассмотрим задачу о форме выходной кривой для случая, когда разделяемая смесь содержит один сорбирующийся компонент. Пусть объем подлежащей разделению газовой смеси равен  $F$ , м<sup>3</sup>, концентрация адсорбтива в разделяемом объеме равна  $c_0$ , моль/м<sup>3</sup>. Концентрации сорбирующихся компонентов в газовой и твердой фазах на  $i$ -й ступени обозначим  $c_g^i$  и  $c_s^i$ . Примем, что изотерма адсорбции линейная

$$c_g = kc_s \quad (3.1)$$

Будем пренебрегать изменением объема газового потока при переходе от одной ступени к другой, как это имеет место в случае, когда доля адсорбирующегося компонента в разделяемой газовой смеси мала. Тогда в качестве независимой переменной можно воспользоваться объемом  $f$ , м<sup>3</sup>, фильтрующегося через слой адсорбента газового потока. Очевидно, что объем пропущенного через слой газа может изменяться от  $0$  до любой величины, большей  $F$ :  $0 \leq f < \infty$ .

В изобарическом приближении уравнение материального баланса сорбируемого компонента для слоя из  $n$  ступеней имеет вид (см. рис. 3.1):

*для первой ступени*

$$v_g dc_g^1 + v_s dc_s^1 + c_g^1 df = dA, \quad (3.2)$$

где  $dA = c_0 df$ , если  $0 \leq f \leq F$ ,  $dA = 0$ , если  $F < f$

*для  $j$ -ой ступени*

$$v_g dc_g^j + v_s dc_s^j + c_g^j df = c_g^{j-1} df \quad (3.3)$$

Воспользуемся соотношением (3.1) и, обозначив через  $v$  эффективный объем ступени,

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_g + \frac{\mathbf{v}_s}{\mathbf{k}}, \quad (3.4)$$

введем безразмерные переменные

$$\frac{\mathbf{c}_g^j}{\mathbf{c}_0} = \mathbf{y}_j, \quad \frac{\mathbf{f}}{\mathbf{v}} = \mathbf{w}. \quad (3.5)$$

Теперь безразмерные уравнения материального баланса примут вид  
на первой ступени

$$\frac{d\mathbf{y}_1}{d\mathbf{w}} + \mathbf{y}_1 = \mathbf{B}, \quad (3.6)$$

где  $\mathbf{B} = 1$  для  $0 \leq \mathbf{w} \leq \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{v}}$ ,

$$\mathbf{B} = 0 \text{ при } \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{v}} < \mathbf{w}.$$

на  $\mathbf{j}$ -ой ступени

$$\frac{d\mathbf{y}_j}{d\mathbf{w}} + \mathbf{y}_j = \mathbf{y}_{j-1} \quad (3.7)$$

Начальные условия, если первоначально слой был свободен от адсорбтива, имеют вид

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{y}_2 = \dots = \mathbf{y}_n = 0. \quad (3.8)$$

Как правило, интерес представляет только выходная концентрация,  $\mathbf{y}_n(\mathbf{w})$ , т.е. концентрация адсорбтива на выходе из адсорбера. Если вернуться к размерным переменным, то решение поставленной задачи сводится к вычислению интегралов

при  $0 \leq \mathbf{f} \leq \mathbf{F}$

$$\mathbf{c}_g^n(\mathbf{f}) = \frac{\mathbf{c}_0}{\mathbf{v}} \frac{\mathbf{f}}{(\mathbf{n} - 1)!} \int_0^{\mathbf{x}} \left(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{v}}\right)^{\mathbf{n}-1} \exp[-\mathbf{x}/\mathbf{v}] d\mathbf{x}, \quad (3.9)$$

при  $\mathbf{F} < \mathbf{f}$

$$c_g^n(f) = \frac{c_0}{v} \frac{f}{f - F} \frac{1}{(n - 1)!} \left(\frac{x}{v}\right)^{n-1} \exp[-x/v] dx / \quad (3.10)$$

Формулы (3.9), (3.10) позволяют рассчитать выходную кривую и определить такие ее параметры, как «ширина», величина и время выхода максимума в зависимости от безразмерного определяющего параметра системы  $F/(v\sqrt{n})$  и составленного из основных размерных характеристик системы: объема разделяемой смеси, приведенного объема ступени и числа ступеней. В случае, если разделяемая смесь содержит несколько адсорбирующихся компонентов с линейными независимыми изотермами задача решается аналогичным образом, но более громоздко.

### 3.3. Непрерывные модели

#### 3.3.1. Общие сведения

Непрерывные модели, применяемые для анализа процессов газоразделения в слоях адсорбентов, представляют собой систему дифференциальных уравнений, учитывающих сложную нерегулярную структуру потока газовой смеси, фильтрующегося через слой пористых зерен адсорбента, и массо- и теплообменные процессы между газом и адсорбентом. С точки зрения массо- и теплообмена между сорбентом и газовым потоком различают два типа математических моделей:

- Равновесные модели, в которых предполагается, что равновесие по сорбирующимся компонентам и тепловое равновесие между газовой фазой и сорбентом устанавливается мгновенно



- Неравновесные модели, в которых учитывается тепло- и массообмен между фазами и перенос компонентов внутри зерен сорбента.

Простейшие модели адсорбционного разделения газовой смеси основываются на следующих приближениях:

- процесс одномерный, когда пренебрегают градиентами параметров процесса поперек потока;
- процесс изотермический, когда можно пренебречь изменениями температуры вдоль слоя и во времени;
- процесс изобарический, когда можно пренебречь изменением давления вдоль слоя.

Мы будем рассматривать только равновесные модели, пренебрегая конечной скоростью переноса адсорбируемого компонента в объеме зерна адсорбента.

Исходя из высказанных предположений, можно получить следующие уравнения материального баланса для процесса адсорбционного разделения трехкомпонентной газовой системы в одномерном слое сорбента:

уравнение материального баланса инертного компонента  
газового потока

$$e \frac{\partial c_0}{\partial t} = - \frac{\partial J_0}{\partial z} \quad (3.11)$$

уравнения материального баланса сорбирующихся компонентов  
газового потока:

$$e \frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial z} - q_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.12)$$

уравнение материального баланса сорбирующихся компонентов  
в фазе сорбента

$$r \frac{\langle \mathbf{a}_i \rangle}{\langle \mathbf{t} \rangle} = \mathbf{q}_i \quad (3.13)$$

Здесь  $\mathbf{J}_i$  - мольные потоки компонентов, моль/с м<sup>2</sup>;  $\mathbf{c}_0, \mathbf{c}_i$  - мольные концентрации компонентов в потоке, причем  $\dot{\mathbf{a}} \mathbf{c}_i = \mathbf{C}_t$ , где  $\mathbf{C}_t$  - общая мольная концентрация газа, моль/м<sup>3</sup> ( $\mathbf{C}_t = \text{const}$  вследствие изотермичности и изобаричности);  $\mathbf{a}_i$  - концентрации сорбирующихся компонентов в твердой фазе, моль/кг;  $\epsilon$  и  $\gamma$  - порозность (безразмерная величина) и насыпной вес слоя сорбента, кг/м<sup>3</sup>,  $\mathbf{q}_i$  - массообменный поток по  $i$ -му компоненту между сорбентом и фильтрующимся газом в единичном объеме реактора, моль/(м<sup>3</sup>·с).

В макроскопической кинетике локальные потоки индивидуальных компонентов  $\mathbf{j}_i$  представляют в виде произведения средней скорости молекул данного сорта в рассматриваемой точке  $\langle \mathbf{u}_i \rangle$  на их концентрацию:

$$\mathbf{j}_i = \langle \mathbf{u}_i \rangle \mathbf{c}_i. \quad (3.14)$$

Соответственно, полный поток смеси, равный сумме потоков индивидуальных компонентов  $\mathbf{j}_t = \dot{\mathbf{a}} \mathbf{j}_i$ , определяется, как произведение конвективной скорости  $\mathbf{u}$ , м/с, на суммарную концентрацию газовой смеси  $\mathbf{C}_t$ :

$$\mathbf{j}_t = \dot{\mathbf{a}} \mathbf{j}_i = \mathbf{u} \mathbf{C}_t. \quad (3.15)$$

Фактически это есть определение конвективной скорости газового потока, состоящего из нескольких компонентов.

Исходя из (3.14) и (3.15), локальный поток индивидуального компонента теперь можно представить суммой конвективной

составляющей  $uc_i$  и невязкой  $j_d$ , называемой дисперсионной (диффузионной, кондуктивной) составляющей. Для дисперсионной составляющей обычно используют закон Фика в форме:

$$J_i = \langle u_i \rangle c_i = uc_i + j_d = uc_i - E_i C_t \frac{\partial x_i}{\partial z}, \quad i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.16)$$

Здесь  $E_i$  - коэффициент продольной дисперсии,  $m^2/c$ , который в общем случае зависит от конвективной скорости  $E_i(\mathbf{u})$ ,  $x_i$  - мольная доля  $i$ -го компонента смеси. С учетом вышеприведенного определения конвективной скорости газового потока (3.15) сумма дисперсионных составляющих по всем потокам должна быть равна нулю.

Уравнения (3.11) – (3.13) следует дополнить условиями, отражающими специфику рассматриваемой задачи на границах слоя в течение всего процесса и внутри слоя в начальный момент времени. В зависимости от структуры граничных и начальных условий выбирают тот или иной метод решения.

Ниже будут рассмотрены в качестве примеров две непрерывные модели адсорбционного разделения газов: равновесная модель с продольной дисперсией и равновесная модель идеального вытеснения.

### 3.3.2. Равновесная дисперсионная модель в приближении постоянной скорости газового потока в слое

Система уравнений (3.11) – (3.13) вместе с граничными и начальными условиями представляется достаточно громоздкой для количественного анализа даже с привлечением современных компьютерных систем. Исследователи, исходя из особенностей конкретных задач, вводят различные упрощающие предположения. В

частности, в некоторых задачах, связанных с очисткой газов от малых количеств примесей, применяется так называемая *равновесно-диффузионная модель* с постоянной скоростью газового потока.

В рамках этой модели предполагается, что между газовой фазой и фазой адсорбента быстро устанавливается равновесие по сорбирующимся компонентам. Это предположение позволяет использовать равновесные характеристики адсорбции. Если количество адсорбируемых компонентов мало в сравнении с общим потоком газа,  $c_i \ll C_t$  для  $i \neq 0$ , то концентрация инертного компонента  $c_0$  практически совпадает с общей концентрацией газа,  $c_0 \approx C_t$ , и в этом случае скорость газового потока  $u$  вследствие адсорбции меняется незначительно (иногда предположение о постоянстве скорости газа в слое называют хроматографическим приближением). Малость изменения скорости газового потока в слое позволяет считать коэффициент продольной дисперсии  $E$  постоянной величиной, которая может быть вынесена из-под оператора дифференцирования. Условие  $c_0 \approx C_t$  позволяет нам не учитывать уравнение материального баланса по инертному компоненту (3.11).

Представляя скорость потока в виде суммы постоянной скорости газа на входе в слой и малой переменной добавки  $u = u_0 + du$ , можно упростить уравнения. Пренебрегая слагаемыми, которые существенно меньше остальных слагаемых уравнения, например, величинами второго порядка малости вида  $c_i \times du$ , систему дифференциальных уравнений материального баланса для сорбирующихся компонентов можно представить в следующем виде:

$$e \frac{\partial c_i}{\partial t} - eE \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + u_0 e \frac{\partial c_i}{\partial z} + r \frac{\partial a_i}{\partial t} = 0. \quad (3.17)$$

Кроме того, следует воспользоваться изотермами адсорбции:

$$a_i = f_i(c_1, c_2). \quad (3.18)$$

На практике часто пользуются линейной формой изотермы (так называемая изотерма Генри):

$$a_i = G_i c_i \quad (3.19)$$

где  $G_i$  – коэффициент Генри. Чтобы не усложнять дальнейшее изложение анализом граничных условий примем, что слой адсорбента имеет бесконечную длину.

Проведем некоторые преобразования задачи (3.17) – (3.18) в изобарическом случае для бинарной системы, содержащей инертный компонент и небольшое количество сорбирующейся примеси. Подставив (3.18) в (3.17), получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u^* \frac{\partial c}{\partial z} - E^* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0, \quad (3.20)$$

где введены следующие обозначения для «эффективной» скорости и «эффективного» коэффициента продольной дисперсии:

$$u^* = \frac{u_0}{1 + \frac{r}{e} f'(c)}, \quad E^* = \frac{E}{1 + \frac{r}{e} f'(c)}, \quad (3.21)$$

причем, в случае линейной изотермы (3.19) имеем  $f'(c) = G$  и, следовательно,  $u^* = \text{const}$  и  $E^* = \text{const}$ .

Анализ математической модели следует начинать с выбора временного и пространственных масштабов, характерных для рассматриваемого явления, и обезразмеривании с их помощью математических уравнений. Выбирают характерные масштабы, исходя из геометрических особенностей рассматриваемой области и из характерных значений определяющих физико-химических

параметров, комбинируя которые можно определить независимые масштабы задачи. Как это следует из структуры уравнения (3.20), речь может идти только о масштабах для измерения независимых координат времени и длины, и масштабе для измерения концентрации.

Если область определения уравнения (3.20) в рассматриваемом случае ничем не ограничена, то в задаче отсутствует естественный геометрический масштаб. Поэтому характерные масштабы следует выбирать, комбинируя размерные параметры системы. В случае линейной изотермы адсорбции уравнение (3.19) содержит два независимых размерных параметра – скорость  $u^*$ , [м/с] и коэффициент продольной дисперсии  $E^*$ , [м<sup>2</sup>/с], из которых можно составить масштабы длины и времени

$$\frac{E^*}{u^*} \text{ и } \frac{E^*}{u^{*2}}, \quad (3.22)$$

и обезразмерить уравнение (3.20), вводя новые безразмерные переменные длины и времени

$$z = z \frac{u^*}{E^*} \text{ и } \tilde{t} = t \frac{u^{*2}}{E^*} \quad (3.23)$$

В этих переменных уравнение (3.20) преобразуется в уравнение (*проделать указанные преобразования самостоятельно*)

$$\frac{\partial c}{\partial \tilde{t}} + \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (3.24)$$

с единичным коэффициентом продольной дисперсии и единичной скоростью конвекции.

**Замечание о числе Пекле.** Если слой адсорбента имеет конечную длину  $L$ , м, то при обезразмеривании уравнения (3.20)

естественно выбрать следующие масштабы для измерения длины и времени

$$\mathbf{L} \text{ и } \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{u}^*}. \quad (3.25)$$

После соответствующей замены переменных в уравнении (3.20) перед слагаемым со второй производной появится безразмерный коэффициент, называемый числом Пекле  $\mathbf{Pe}$  (*проделать указанные преобразования самостоятельно*)

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{t}} + \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{z}} - \mathbf{Pe} \frac{\partial^2 \mathbf{c}}{\partial \mathbf{z}^2} = 0, \quad (3.26)$$

где

$$\mathbf{Pe} = \frac{\mathbf{E}^*}{\mathbf{u}^* \mathbf{L}}. \quad (3.27)$$

Число Пекле  $\mathbf{Pe}$  можно представить в виде отношения двух характерных времен: времени конвективного переноса на масштабе  $\mathbf{L}$ , т.е.  $\mathbf{t}_c = \mathbf{L}/\mathbf{u}$  и времени хаотического перемешивания на масштабе  $\mathbf{L}$ , т.е.  $\mathbf{t}_E = \mathbf{L}^2/\mathbf{E}$ . Число Пекле оценивает вклад в перенос компонентов газовой смеси двух различных факторов – конвекции и хаотической структуры фильтрующегося газового потока и поэтому играет значительную роль при анализе явлений массопереноса (его иногда называют диффузионным числом Пекле; аналогичным образом вводится тепловое число Пекле).

Гидродинамическая структура потока во многом определяется другим безразмерным параметром – числом Рейнольдса

$$\mathbf{Re} = \mathbf{ud}/\mathbf{n}, \quad (3.28)$$

где  $\mathbf{d}$  - диаметр зерна,  $\mathbf{n}$  - кинематическая вязкость газа. Естественно ожидать, что число Пекле зависит от числа Рейнольдса,  $\mathbf{Pe} = \mathbf{f}(\mathbf{Re})$ . В

частности, при больших числах Рейнольдса следует ожидать, что основной вклад в продольную дисперсию будет вносить хаотическая структура потока. В экспериментах по размытию нейтральной примеси в зернистых слоях установлено, что при  $Re^3 > 30$  число Пекле стремится к постоянному значению, равному 2.

### 3.3.3. Равновесная модель идеального вытеснения в приближении постоянной скорости газового потока в слое

В некоторых случаях при предварительном рассмотрении процесса адсорбционного газоразделения можно пренебречь продольной дисперсией в слое адсорбента, приняв  $E = 0$ . Такая модель, в которой учитывается только однородная по сечению слоя конвекция, называется в литературе моделью идеального вытеснения. Сформулируем одну из возможных задач, которые могут быть решены в рамках такого приближения: *пренебрегая продольной дисперсией, объяснить наблюдаемую зависимость формы концентрационного отклика на выходе из хроматографической колонки от типа изотермы адсорбции при «импульсном» вводе одного сорбирующегося компонента в поток инертного газа-носителя.*

Пусть изотерма представлена степенной функцией. Из системы уравнений (3.17) - (3.18) в случае бинарной газовой смеси, состоящей из инертного компонента и сорбирующейся примеси получаем с учетом сформулированных предположений уравнение относительно концентрации адсорбирующейся примеси:

$$e \frac{\partial c}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c}{\partial x} + r \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad (3.29)$$

$$a = kc^a \quad (3.30)$$



Подставляя соотношение (3.30) в уравнение (3.29), получим дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{\partial c}{\partial t} + w \frac{\partial c}{\partial x} = 0, \quad (3.31)$$

где

$$w = \frac{u}{1 + k \frac{r}{e} a c^{a-1}}. \quad (3.32)$$

Начальным условием для уравнения (3.31) является распределение концентрации адсорбирующейся примеси в слое в начальный момент времени, граничным условием может быть, например, условие  $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$  на правом конце слоя.

Для решения уравнения (3.31) воспользуемся методом характеристик. Рассмотрим кривую  $x(t)$ , на которой искомая функция  $c(x,t)$  принимает постоянное значение. Вдоль такой кривой дифференциал концентрации  $dc = \frac{\partial c}{\partial x} dx + \frac{\partial c}{\partial t} dt$  обращается в ноль,

т.е. имеем:

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{\partial c / \partial t}{\partial c / \partial x}. \quad (3.33)$$

Из (3.31) - (3.33) получаем дифференциальное уравнение семейства кривых, вдоль которых концентрация сохраняет свое значение:

$$\frac{dx}{dt} - w(c) = 0. \quad (3.34)$$

Отсюда следует, что скорость  $w$  равна скорости перемещения вдоль значения концентрации, равного  $c$  (не следует смешивать скорость  $w$

с реальной скоростью фильтрации газа через слой сорбента  $u$ , которая в рассматриваемом нами случае является величиной постоянной)

Решение  $x(t)$  уравнения (3.34) представляет собой траекторию «движения» данного значения концентрации  $c$ . Для того, чтобы из дифференциального уравнения (3.34) получить конкретную характеристику, следует задать начальное значение, т.е. пару чисел  $(x, t=0)$  и соответствующее значение концентрации  $c$ , которая в момент времени  $t=0$  имеется в точке  $x$ .

Из (3.32) следует, что в случае степенной изотермы  $a = kc^a$  скорость перемещения в пространстве конкретного значения концентрации  $c$  зависит от величины концентрации и от показателя  $a$  степенной изотермы. Рассмотрим несколько случаев.

В случае  $a > 1$  (т.н. «вогнутая» изотерма) имеем следующие асимптотики для скорости  $w$ :

- при  $c \ll 1$  получаем  $w \rightarrow u$ ,
- при  $c \gg 1$  получаем  $w \rightarrow 0$ .

Это означает, что меньшие значения концентрации появляются на выходе из адсорбера раньше, а большие концентрации отстают тем сильнее, чем больше значение концентрации. Если, например, на вход в слой ввести импульс адсорбтива в форме трапеции, то на выходе от преобразуется в криволинейную трапецию с острым фронтом в задней части. При этом малые значения концентрации появятся на выходе через время  $L/u$ , где  $L$  – длина адсорбера (рис. 3.2а).

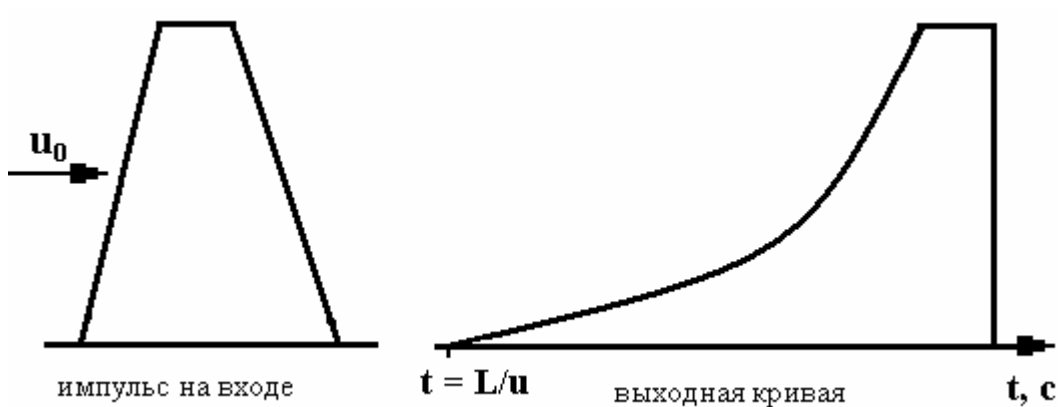


Рис. 3.2а. Начальный импульс и выходная кривая («вогнутая» изотерма).

В случае  $a < 1$  (т.н. «выпуклая» изотерма) имеем следующие асимптотики для скорости  $w$  :

- при  $c \ll 1$  получаем  $w \rightarrow 0$ ,
- при  $c \gg 1$  получаем  $w \rightarrow u$ .

Это означает, что большие концентрации появляются на выходе из адсорбера через время порядка  $L/u$ , а малые концентрации отстают тем сильнее, чем меньше значение концентрации (рис.3.2б). Другими словами в этом случае формируется острый фронт на выходе вначале и длинный хвост в конце выходной кривой.

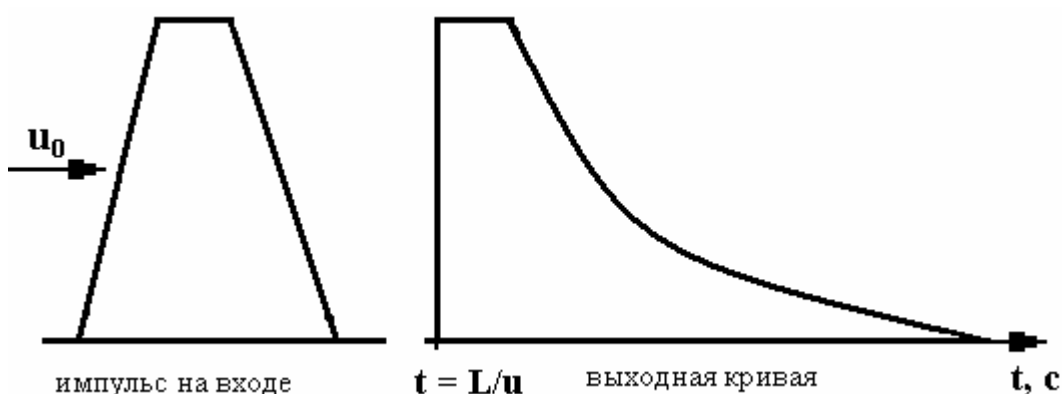


Рис. 3.2б. Начальный импульс и выходная кривая («выпуклая» изотерма).

В случае  $a = 1$  (линейная изотерма) все концентрации «движутся» вдоль слоя с одинаковой скоростью

$$w = \frac{u}{1 + k \frac{r}{e}}. \quad (3.35)$$

В общем случае задача о форме выходной кривой решается следующим образом. Пусть в начальный момент времени  $t = 0$  внутри адсорбера на участке длиной  $D \ll L$  существует некоторое распределение концентрации  $c(x) = c_0(x)$ ,  $0 \leq x \leq D$ . Необходимо найти соответствующую этому начальному условию выходную кривую  $c(L, t)$ . Интегрируя уравнение (3.34) с начальным условием при  $t = 0$   $c = c_0(x)$  для  $0 \leq x \leq D$ , получим неявное выражение для характеристики

$$x = x_0 + u \times t / [1 + k \frac{r}{e} a \times (c_0(x))^{a-1}] \quad (3.36)$$

Здесь  $x_0$  - координата, соответствующая концентрации  $c = c_0(x)$  в начальный момент времени  $t = 0$ . Подставляя в (3.36) вместо  $x$  длину слоя  $L$ , получаем неявную зависимость выходной кривой  $c(L, t)$ , соответствующую начальному распределению  $c_0(x)$ .

$$L = x_0 + u \times t / [1 + k \frac{r}{e} a \times (c_0(x))^{a-1}]. \quad (3.37)$$

## 4. Решение диффузионных задач методом автомоделной переменной

Ниже в рамках равновесной диффузионной модели мы рассмотрим две полезные задачи, при решении которых мы воспользуемся методом автомоделной переменной:

-диффузия сорбирующей примеси в однородном полубесконечном слое сорбента;

-конвективная диффузия сорбирующей примеси в однородном полубесконечном слое сорбента.

Эти задачи, несмотря на их простоту, могут быть полезными при анализе реальных ситуаций.

Роль граничных условий часто оказывается определяющей при выборе метода решения уравнений. Преобразования, упрощающие структуру уравнений, часто значительно усложняют форму граничных функций. Наиболее простыми оказываются те задачи, в которых граничные условия заданы на бесконечности. Именно в таких задачах метод автомоделной переменной весьма эффективен.

### 4.1. Диффузия в полубесконечном слое сорбента

Рассматривается однородное полубесконечное (ограниченное слева) пространство, заполненное адсорбентом (рис. 4.1). Порозность слоя адсорбента  $\epsilon$ , насыпной вес  $\gamma$ . На левой границе слоя поддерживается постоянная во времени концентрация  $c_0$  сорбирующей примеси. Пусть единственным механизмом переноса сорбирующей примеси в слое сорбента является диффузия по газовой фазе. В начальный момент времени  $t = 0$  слой свободен от сорбирующей примеси. Как и всюду ниже, мы предполагаем, что

между газовой и твердой фазами мгновенно устанавливается равновесие по сорбирующемуся компоненту с линейной изотермой адсорбции. Требуется получить математическое выражение для распределения концентрации  $c(z, t)$  адсорбтива в слое в произвольный момент времени  $t$ .

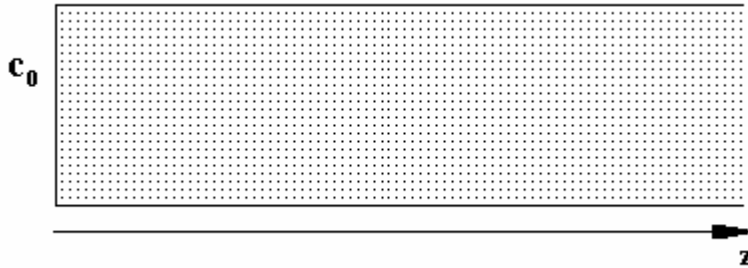


Рис. 4.1. Схема задачи о диффузии в полубесконечном слое сорбента.

Для описания процесса используем одномерную модель типа (3.17) без конвективного слагаемого:

$$e \frac{\partial c}{\partial t} + r \frac{\partial a}{\partial t} - eD \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (4.1)$$

$$a = Gc \quad (4.2)$$

Граничные условия отражают распределение сорбата в слое в начальный момент времени и на границе слоя в течение всего времени

$$\text{при } t = 0 \quad c = 0 \text{ для всех } z \geq 0 \quad (4.3)$$

$$\text{при } z = 0 \quad c = c_0 \text{ для всех } t > 0, \quad (4.4)$$

$$\text{при } z \rightarrow \infty \quad c = 0 \text{ для всех } t > 0, \quad (4.5)$$

Подставляя (4.2) в (4.1), получаем диффузионное уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D^* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0, \quad (4.6)$$

с эффективным коэффициентом диффузии:

$$\mathbf{D}^* = \frac{\mathbf{D}}{1 + \frac{\Gamma}{e} \mathbf{G}} \quad (4.7)$$

В рассматриваемой задаче имеется только один размерный параметр – коэффициент диффузии  $\mathbf{D}^*$  (4.14), м<sup>2</sup>/с. Введем безразмерную переменную, называемую в специальной литературе автомоделльной переменной, в виде

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{z}}{2\sqrt{\mathbf{tD}^*}} \quad (4.8)$$

*Замечание.* Любая другая безразмерная комбинация независимых переменных и параметров задачи, например,  $\mathbf{h} = \frac{\mathbf{x}^2}{\mathbf{t}}$ , в сочетании с переменной  $\mathbf{x}$  (4.1) дает пару функционально зависимых величин. Чтобы убедиться в этом, необходимо подсчитать соответствующий якобиан

$$\frac{\mathbf{D}(\mathbf{h}, \mathbf{x})}{\mathbf{D}(\mathbf{x}, \mathbf{t})} = \frac{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{t}} \\ \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{t}} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial \mathbf{t}} \\ \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}} & \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{t}} \end{vmatrix}}. \quad (4.9)$$

В рассматриваемой задаче имеется естественный масштаб для измерения концентрации, а именно, постоянная во времени концентрация  $\mathbf{c}_0$  вещества на границе слоя. Поэтому введем безразмерную концентрацию в газовой фазе как

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{c}}{\mathbf{c}_0}, \quad (4.10)$$

Теперь перейдем в уравнении (4.6) от размерных переменных  $\mathbf{c}, \mathbf{z}, \mathbf{t}$  к безразмерной автомоделльной переменной  $\xi$  (4.8) и

безразмерной концентрации  $\bar{c}$  (4.10). Главное следствие перехода к автомодельной переменной состоит в замене уравнения в частных производных обыкновенным дифференциальным уравнением. После соответствующих преобразований (*следует проделать все преобразования самостоятельно*) получаем обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка

$$\frac{d^2\bar{c}}{dx^2} + 2x\frac{d\bar{c}}{dx} = 0 \quad (4.11)$$

с граничными условиями, которые следуют из (4.4), (4.5)

$$\text{при } x = 0, \quad \bar{c} = 1 \quad (4.12)$$

$$\text{при } x \rightarrow \infty, \quad \bar{c} \rightarrow 0. \quad (4.13)$$

Решение уравнения (4.11) не представляет сложности и может быть представлено в виде (*следует проделать выкладки самостоятельно*):

$$\bar{c} = c_2 + c_1 \int_0^x \exp(-y^2) dy \quad (4.14)$$

Здесь  $c_1$  и  $c_2$  – постоянные интегрирования, которые должны быть определены из граничных условий задачи (4.12), (4.13). Если воспользоваться таблично заданной функцией  $\text{erf}(x)$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy, \quad (4.15)$$

то «экспоненциальное» решение (4.14) можно представить в виде «эрфиков»

$$c = c_2 + c_1^* \times \text{erf}(x), \quad (4.16)$$

где

$$c_1^* = c_1 \times \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (4.17)$$



Воспользовавшись граничными условиями (4.12) – (4.13), найдем постоянные интегрирования  $c_1^*$  и  $c_2$  в решении (4.16):

- из условия (4.17) при  $x = 0$  имеем  $c_2 = 1$ ,
- из условия (4.18) при  $x \rightarrow \infty$  имеем  $c_1^* = -2$ .

Теперь уже несложно получить окончательную формулу для расчета искомой размерной концентрации сорбирующейся примеси в газовой фазе полубесконечного слоя сорбента

$$c = c_0(1 - \operatorname{erf}(x)) = c_0(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D^*t}}\right)) \quad (4.18)$$

На рис. 4.2 схематично показано распределение концентрации сорбата по длине слоя сорбента для разных моментов времени (графики функции (4.18)) – через 0.1 сек, 1 сек, 10 сек, 100 сек. Существенно, что в соответствии с уравнением (4.18) профили концентрации адсорбтива непрерывно «размываются» во времени, не формируя фронт.

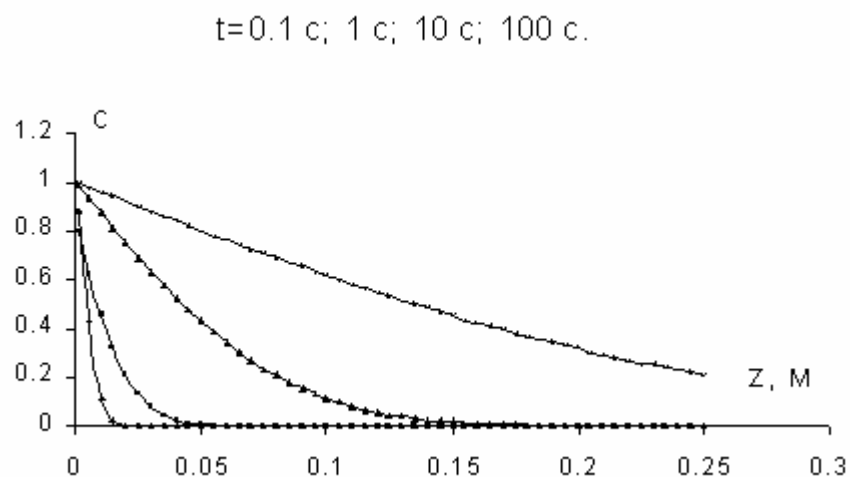


Рис. 4.2. Распределение концентрации адсорбтива в полубесконечном слое сорбента через время 0.1сек, 1 сек, 10 сек и 100 сек от начала процесса диффузии примеси в слой.

Выведем несколько полезных соотношений. Воспользовавшись законом Фика, получим из (4.18) выражение для потока  $\mathbf{J}$  адсорбтива через границу слоя ( $\mathbf{z} = 0$ ) (следует самостоятельно проделать соответствующие выкладки):

$$\mathbf{J} = \frac{1}{\sqrt{p}} c_0 \sqrt{\frac{\mathbf{D}^*}{t}} . \quad (4.19)$$

Формулу (4.19) можно представить в несколько ином виде, если воспользоваться представлением о линейной зависимости потока массы от движущей силы массопереноса и ввести коэффициент массопереноса  $\mathbf{b}$

$$\mathbf{J} = \mathbf{b}(c_0 - \bar{c}) . \quad (4.20)$$

Здесь  $\bar{c}$  - средняя концентрация в зерне сорбента в рассматриваемый момент времени,  $(c_0 - \bar{c})$  - движущая сила процесса массопереноса.

Выражение для потока (4.20) в виде произведения коэффициента массообмена на движущую силу, называют в специальной литературе моделью *линейной движущей силы*, или LDF (linear driving force). В рассматриваемом нами случае среднюю концентрацию  $\bar{c}$  диффузанта в полубесконечном пространстве можно считать нулевой, поэтому из сопоставления формул (4.19) и (4.20) следует, что коэффициент массопереноса в нашем случае обратно пропорционален квадратному корню из времени:

$$\mathbf{b} = \frac{1}{\sqrt{p}} \sqrt{\frac{\mathbf{D}^*}{t}} \quad (4.21)$$

Формула (4.19) может рассматриваться как асимптотика на малых временах решения задачи о диффузионном массопереносе адсорбирующейся примеси через внешнюю границу в сферическое зерно адсорбента диаметром  $\mathbf{d}$ . Действительно, во-первых, при

$t \ll (d^2/D^*)$  можно пренебречь кривизной поверхности зерна адсорбента; во-вторых, на малых временах глубина проникновения адсорбата в зерно порядка  $\sqrt{D^* t}$ , т.е. много меньше радиуса зерна. Эти два условия позволяют заменить диффузию в сферически симметричном зерне конечного радиуса диффузией в полубесконечном однородном пространстве.

#### 4.2. Конвективная диффузия в полубесконечном слое сорбента

Как и в предыдущем разделе, рассматривается однородное полубесконечное пространство, например, трубка, заполненная адсорбентом, но теперь через левую границу с постоянной скоростью  $u_0$  поступает газовый поток, содержащий небольшое и постоянное во времени количество сорбирующейся примеси, концентрация которой на входе в слой равна  $c_0$  (рис. 4.3).

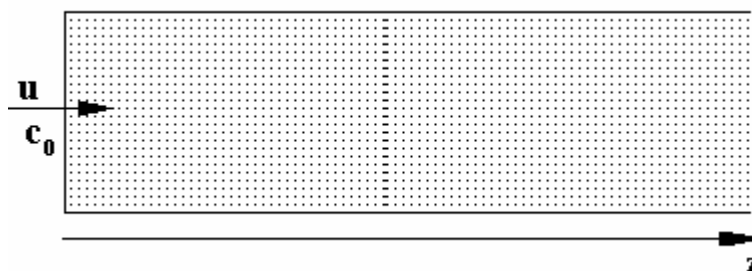


Рис. 4.3. Схема задачи о фильтрации газа, содержащего примесь адсорбирующегося компонента, через полубесконечный слой сорбента.

Характеристики слоя сорбента: порозность  $\epsilon$ , насыпной вес  $\gamma$ . Будем считать, что адсорбция протекает в равновесных условиях, и изотерма сорбции предполагается линейной. Под воздействием

конвекции и продольной дисперсии сорбат распространяется вдоль слоя сорбента. Требуется получить математическое выражение для распределения концентрации  $c(z, t)$  сорбата в слое в произвольный момент времени  $t$ .

Предположение об однородности полубесконечного слоя сорбента вместе с остальными предположениями позволяет применить одномерную модель типа (3.17)

$$e \frac{\partial c}{\partial t} - eE \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + u_0 e \frac{\partial c}{\partial z} + r \frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad (4.22)$$

$$a = Gc, \text{ моль/кг} \quad (4.23)$$

с начальным условием

$$\text{при } t = 0 \text{ имеем } c = c_0 \text{ для } z = 0 \text{ и } c = 0 \text{ для } z \geq 0 \quad (4.24)$$

и граничными условиями

$$\text{при } z = 0 \quad c = c_0 \text{ для всех } t \quad (4.25)$$

$$\text{при } z \rightarrow +\infty \quad c(t, z) \rightarrow 0 \text{ для всех } t \quad (4.26)$$

Подставив (4.23) в (4.22), преобразуем уравнение (4.22) к уже знакомому виду (3.20)

$$\frac{\partial c}{\partial t} - E^* \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + u^* \frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad (4.27)$$

$$\text{где } u^* = \frac{u_0}{1 + \frac{r}{e}G}, \quad E^* = \frac{E}{1 + \frac{r}{e}G} \quad (4.28)$$

Чтобы избавиться от конвективного слагаемого в уравнении (4.27), следует перейти в систему координат, движущуюся со скоростью  $u_0$  относительно слоя адсорбента. Это преобразование означает переход от переменных  $z, t$  к переменным  $x, t$ , где

$x = z - u_0^* t$  (проделать самостоятельно). При таком преобразовании уравнение (4.22) переходит в уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} - E^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (4.29)$$

Но при таком переходе условие на левой границе слоя (4.25) преобразуется в зависящую от времени функцию, что усложняет анализ задачи. Поэтому переформулируем задачу, сохранив основные ее особенности.

Заменим входное устройство, дозирующее газовую смесь фиксированного состава в адсорбционную колонку, на полубесконечный слой такого же сорбента, находящегося в равновесии с газовым потоком (рис. 4.4), т.е. от полубесконечного слоя  $z > 0$  перейдем к бесконечному в обе стороны слою  $-\infty < z < +\infty$ , на удаленной левой границе которого поддерживается постоянная концентрация  $c_0$  сорбирующегося компонента.

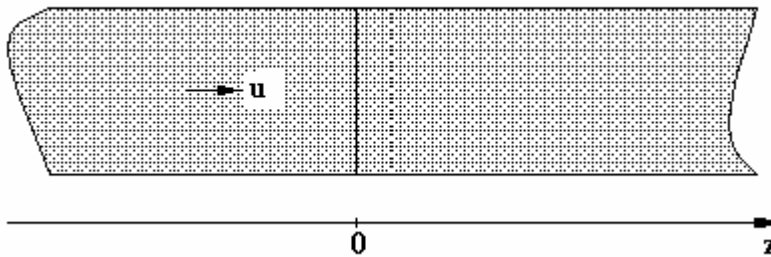


Рис. 4.4. Схема бесконечного слоя сорбента.

В новой постановке задача представляется тем же самым уравнением (4.22), но с несколько иными граничными условиями

$$\text{при } t = 0 \quad c = c_0 \text{ для } z \leq 0 \text{ и } c = 0 \text{ для } z \geq 0 \quad (4.30)$$

$$\text{при } z \rightarrow +\infty \quad c(t, z) \rightarrow 0, \quad (4.31)$$

$$\text{при } z \rightarrow -\infty \quad c(t, z) \rightarrow c_0. \quad (4.32)$$

Перейдя как и выше в систему координат, движущуюся со скоростью  $u_0$  относительно слоя адсорбента, добавив только безразмерную концентрацию  $\tilde{c} = c/c_0$ , получим уравнение типа (4.29)

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} - E^* \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial x^2} = 0. \quad (4.33)$$

Введем безразмерную автомодельную переменную

$$x = \frac{x}{2\sqrt{tE^*}} \quad (4.34)$$

При этом граничные условия (4.31), (4.32) с учетом безразмерной концентрации (4.10) примут вид:

$$\text{при } x \rightarrow -\infty, \quad \tilde{c} = 1 \quad (4.35)$$

$$\text{при } x \rightarrow +\infty, \quad \tilde{c} = 0 \quad (4.36)$$

После перехода к безразмерной автомодельной переменной уравнение (4.33) перейдет в

$$\frac{d^2 \tilde{c}}{dx^2} + 2x \frac{d\tilde{c}}{dx} = 0, \quad (4.37)$$

решение которой мы уже получили выше в форме (4.16). Постоянные интегрирования в формуле (4.16) мы определим, используя безразмерные граничные условия (4.35) и (4.36):

$$\text{при } x \rightarrow -\infty \text{ имеем } c_2 - c_1^* = 1,$$

$$\text{при } x \rightarrow +\infty \text{ имеем } c_2 + c_1^* = 0.$$

Откуда получаем, что

$$c_1^* = -0.5, \quad c_2 = 0.5 \quad (4.38)$$

С учетом определения безразмерной концентрации (4.10) и найденных значений постоянных интегрирования окончательно

получаем выражение для расчета размерной концентрации фильтрующегося адсорбтива в газовой фазе слоя сорбента:

$$c = \frac{c_0}{2}(1 - \operatorname{erf}(x)). \quad (4.39)$$

Чтобы в формуле (4.39) перейти к размерным переменным, необходимо проделать в обратном порядке всю последовательность проделанных нами преобразований независимых переменных:

$$(z, t) \rightarrow (x = z - u_0 t, t) \rightarrow x = \frac{z - u_0 t}{2\sqrt{E^* t}}. \quad (4.40)$$

При этом формула (4.31) преобразуется в формулу

$$c = \frac{c_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z - u_0 t}{2\sqrt{E^* t}} \right) \right) \quad (4.41)$$

На рис. 4.5 представлены в размерных координатах несколько графиков функции (4.41), отвечающих значениям  $c_0 = 0.79$  и  $u_0 = 0.01$  м/сек,  $t = 1$  сек, 10 сек, 50 сек, 100 сек, 250 сек, 500 сек, 1000 сек.

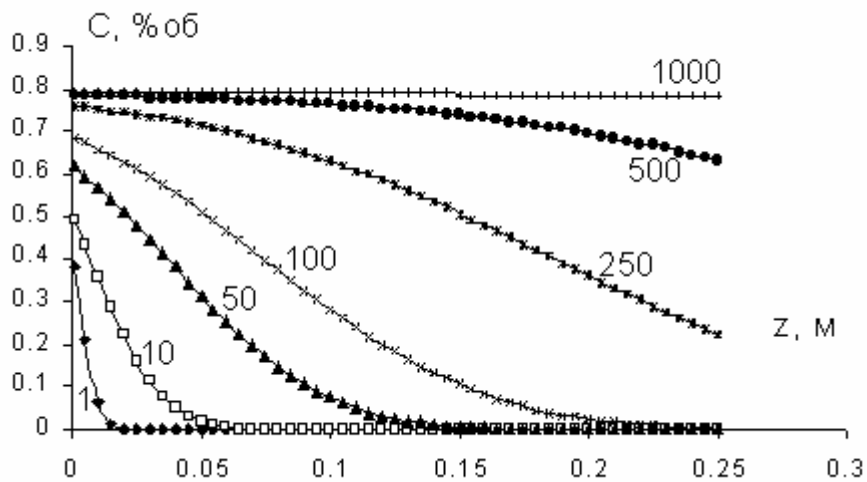


Рис. 4.5. Распределение концентрации сорбата на участке слоя адсорбента  $0 \leq z \leq 0.25$  в разные моменты времени: 1, 10, 50, 100, 250, 500, 1000 сек. Координата  $z$  в м.

Из этих графиков видно, что, как и в предыдущем случае, профили концентрации адсорбтива в соответствии с формулой (4.41) непрерывно «размываются» со временем, не формируя фронт.

### 4.3. Понятие о стационарном фронте.

В рассмотренных выше задачах (разделы 4.1 и 4.2) мы исходили из предположения, что скорость газового потока остается постоянной вдоль слоя. Такое предположение выполняется во многих газохроматографических задачах, а также в процессах очистки газовых потоков от некоторых примесей, например в процессах глубокой осушки. При этом возможность формирования в слое и на выходе из колонки «острого» фронта зависит от типа изотермы адсорбции. В случае линейной изотермы фронт не формируется.

В общем случае в зоне, где протекает адсорбция, наблюдается значительное изменение скорости газового потока вследствие стока массы на зерна адсорбента. Это особенно заметно при разделении газовых смесей с высокой концентрацией адсорбтивов. Локальное взаимодействие стока массы и дисперсионной составляющей потока приводит к условиям, которые способствуют формированию достаточно узкого стационарного фронта. Отметим, что еще Геза Шай в середине прошлого века высказал предположение, что существенное изменение скорости фильтрации потока вдоль слоя может привести к стабилизации профиля концентрации.

Рассмотрим простой адсорбционный эксперимент. Пусть достаточно длинный слой адсорбента с порозностью  $\epsilon$  первоначально заполнен инертным относительно адсорбции компонентом, например, гелием. В момент времени  $t = 0$  на вход слоя подаем с постоянной



линейной  $u_0$ , м/с, бинарную газовую смесь, состоящую из инертного и адсорбирующегося компонентов, с постоянной концентрацией адсорбтива на входе  $c_0$ , моль/м<sup>3</sup>. Суммарная концентрация обоих компонентов на входе в слой равна  $c_t$ , моль/м<sup>3</sup>.

Через некоторое время после начала подачи смеси внутри колонки по длине слоя возникнет область, характеризующаяся изменением концентрации от величины  $c_0$  на участке слоя, близком к входу в колонку, до нулевой концентрации на участке слоя, близком к выходу из колонки. На рис. 4.6 схематично показан профиль концентрации  $c$  областью изменения  $z_1 \leq z \leq z_2$ .

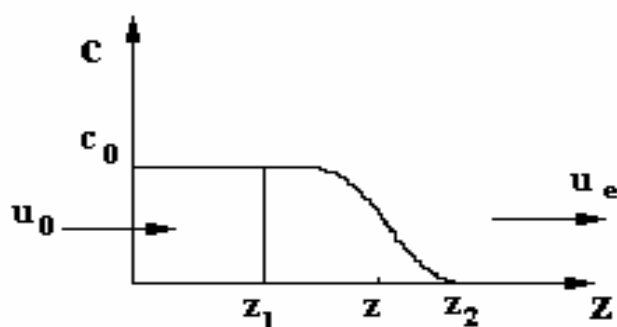


Рис. 4.6 Фронт в слое адсорбента. Показаны скорости газового потока:  $u_e$  - перед фронтом и  $u_0$  после фронта.  $z$  - координата по длине слоя,  $c$  - концентрация в газовой фазе.

Область изменения концентрации сорбирующегося компонента может иметь различные размеры в зависимости от условий процесса. В случае, когда область изменения мала в сравнении с длиной слоя, ее называют фронтом адсорбции, или фронтом массопереноса. Фактически фронт отделяет «отработанную» часть сорбента от остального слоя. Фронт называют стационарным, если при движении его форма не меняется. Гипотеза стационарности фронта позволяет

значительно упростить математический анализ некоторых задач адсорбционного газоразделения.

Перейдем к выводу уравнения формы стационарного фронта в бесконечно протяженном в обе стороны слое сорбента, через который фильтруется поток газа, состоящий из инертного и адсорбирующегося компонентов. Будем считать, что перепадом давления на масштабе фронта можно пренебречь. Это значит, что несмотря на то, что в газовой фазе концентрации компонентов меняются вдоль фронта, суммарная концентрация  $c_t$  адсорбтива  $c_a$  и инертного компонента  $c_i$  в любом сечении слоя постоянна и равна

$$c_a + c_i = c_t = \text{const} . \quad (4.42)$$

Предположим, что стационарный фронт существует и движется вдоль слоя с постоянной скоростью  $v_f$ . Перейдем в систему координат, связанную с фронтом, т.е. от переменных  $(t, z)$  перейдем к переменным  $(t, x = z - v_f t)$ . В этой системе координат фронт неподвижен, а твердая фаза (адсорбент) движется в противоположную фронту сторону со скоростью  $-v_f$ .

В выбранной системе координат выражения для потоков сорбирующегося компонента, представляемые в газовой фазе суммой конвективной и дисперсионной составляющих, а в твердой фазе только конвективной составляющей, имеют вид

$$j_a = e(v - v_f)c_a - E \frac{dc_a}{dx} \quad (4.43)$$

$$j_s = -rv_f f(c_a) \quad (4.44)$$

Здесь  $v$  - зависящая от координаты вдоль фронта  $x$  истинная скорость газового потока в произвольной точке на фронте.

Коэффициент продольной дисперсии  $E$  будем считать постоянной величиной.

В силу стационарности фронта скорость изменения потока при переходе от одной точки слоя к другой (дивергенция потока) определяется только величиной массообменного потока  $q$  между фазами

$$\frac{dj_a}{dx} = q, \quad \frac{dj_s}{dx} = -q \quad (4.45)$$

После сложения и интегрирования получаем, что всюду вдоль фронта суммарный поток адсорбирующегося компонента постоянен

$$j_a + j_s \equiv A \quad (4.46)$$

При  $x \rightarrow \infty$  концентрация адсорбтива  $c_a$  на правом дальнем конце слоя и ее производная стремятся к нулю (см. рис. 4.6), поэтому  $A = 0$ . Подставляя в (4.46) формулы (4.43) и (4.44), получаем первое дифференциальное уравнение фронта

$$e(v - v_f)c_a - E \frac{dc_a}{dx} - rv_f f(c_a) = 0. \quad (4.47)$$

Соотношение (4.47) выполняется в любой точке слоя, в том числе и при  $x \rightarrow -\infty$ . Но на левом конце слоя  $\frac{dc_a}{dx} \rightarrow 0$ ,  $c_a \rightarrow c_a^0$ ,

$f(c_a) \rightarrow f(c_a^0)$ ,  $v \rightarrow u_0$ . Отсюда получаем

$$v_f = \frac{ec_0 u_0}{(1 - e)f(c_0) + ec_0} \quad (4.48)$$

Уравнение (4.47) содержит две неизвестные функции:  $c_a(x)$  и  $v(x)$ . Следовательно, необходимо получить еще одно уравнение.

Инертный компонент не сорбируется, поэтому в выбранной системе координат  $\frac{dj_i}{dx} = 0$ , т.е. всюду

$$j_i = e(v - v_f)c_i - E \frac{dc_i}{dx} = B. \quad (4.49)$$

Чтобы определить постоянную интегрирования  $B$  в выражении (4.49) воспользуемся тем, что на левом конце слоя при  $x^{\text{®}} - \text{¥}$  концентрация инертного компонента во входном потоке равна  $c_i(x^{\text{®}} - \text{¥}) = c_t - c_0$ , а скорость газа на входе в слой равна  $(u_0 - v_f)$ . Отсюда следует, что

$$B = e(u_0 - v_f)(c_t - c_0). \quad (4.50)$$

Заметим, что из (4.49) и (4.50) с учетом асимптотического поведения концентрации инертного компонента на правом конце слоя нетрудно получить выражение для скорости газа на выходе из слоя (*проделать самостоятельно*).

Полный мольный поток газа можно определить, суммируя выражения (4.43) и (4.49) и используя условие постоянства давления вдоль слоя (4.42), получаем, что

$$j_t = j_a + j_i = e(v - v_f)c_t. \quad (4.51)$$

Из (4.51) следует, что полный мольный поток изменяется вдоль фронта.

Комбинируя выражения (4.42), (4.49) и (4.50), получаем второе дифференциальное уравнение фронта.

$$E \frac{dc_a}{dx} + e(v - v_f)(c_t - c_a) = e(u_0 - v_f)(c_t - c_0), \quad (4.52)$$

которое также содержит две неизвестные функции:  $c_a(x)$  и  $v(x)$ .

Теперь проведем несколько несложных преобразований с обоими уравнениями. Выразив из первого уравнения (4.47)

производную  $\frac{dc_a}{dx}$ , подставим это выражение во второе уравнение (4.52). Получим формулу для относительной скорости газового потока вдоль фронта

$$v - v_f = \frac{r}{e} v_f \frac{f(c_a)}{c_t} + (u_0 - v_f) \left(1 - \frac{c_0}{c_t}\right) \quad (4.53)$$

Подставим выражение (4.53) в уравнение (4.47) и получим уравнение для профиля концентрации адсорбтива в области фронта  $c_a(x)$

$$\frac{dc_a}{dx} + \frac{r}{E} v_f f(c_a) \left(1 - \frac{c_a}{c_t}\right) - \frac{ec_a}{E} \left(1 - \frac{c_0}{c_t}\right) (u_0 - v_f) \quad (4.54)$$

Выражение (4.54) содержит в качестве параметра скорость фронта  $v_f$ .

Введем безразмерную концентрацию адсорбтива в газовой фазе

$$j = c_a/c_t \quad (4.55)$$

и воспользуемся тем, что скорость фронта  $v_f$  выражается с помощью формулы (4.43). После несложных преобразований уравнение (4.54) перейдет в

$$\frac{dj}{dx} + \frac{ewc}{E} \left\{ \frac{f(c_t j)}{f(c_t c)} (1 - j) - (1/c - 1)j \right\} = 0. \quad (4.56)$$

Здесь введены следующие обозначения

$$c = c_0/c_t,$$

$$w = u_0 - v_f = \frac{rf(c_t c)u_0}{(rf(c_t c) + ec_t c)}. \quad (4.57)$$

Граничные условия для уравнения (4.56) имеют вид (см. рис. 4.6)

$$\begin{aligned} \text{при } x \rightarrow -\infty & \quad j \rightarrow c \\ \text{при } x \rightarrow +\infty & \quad j \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (4.58)$$

Чтобы решить задачу (4.57) – (4.58), следует задаться изотермой адсорбции.

Рассмотрим линейную изотерму  $f(c) = Gc$ , моль/кг. Нетрудно убедиться, что в этом случае уравнение (4.56) переходит в

$$\frac{dj}{dx} + \frac{e}{[1 + e/(Gr)]} \frac{u_0 c}{E} \left\{ \frac{j}{c} (1 - j) - (1/c - 1)j \right\} = 0 \quad (4.59)$$

Упростим форму записи уравнения (4.59). Из параметров задачи можно составить масштаб для измерения длины  $l = \frac{ce}{1 + e/(rG)} \cdot \frac{|u_0|}{E}$

и, исходя из этого, ввести безразмерную переменную длины  $y$

$$y = x \cdot l^{-1}. \quad (4.60)$$

Смысл появления абсолютной величины скорости  $|u_0|$  в том, чтобы наряду с положительными значениями скорости  $u_0$  рассматривать также отрицательные значения, соответствующие режиму десорбции. Далее, введем переменную

$$w = j / c \quad (4.61)$$

В новых переменных уравнение формы фронта примет очень простой вид (*продумать преобразования самостоятельно*)

$$\frac{dw}{dy} + \text{sign}(u_0) \times (1 - w)w = 0. \quad (4.62)$$

Символом  $\text{sign}(u)$  обозначена функция, которая принимает значение  $1$  для положительных значений аргумента,  $u > 0$ , значение  $-1$  для отрицательных значений аргумента,  $u < 0$ , и  $0$  для  $u = 0$ .

Поскольку положение начала оси  $y$  не определено, потребуем, чтобы при  $y = 0$   $w = 1/2$ . Решаем уравнение (4.62) и получаем

$$w = \frac{\exp\{-\text{sign}(u_0) \times y\}}{1 + \exp\{-\text{sign}(u_0) \times y\}} \quad (4.63)$$

Мы видим, что в случае адсорбции, когда  $\text{sign}(\mathbf{u}_0) = \mathbf{1}$ , полученное решение

$$w = \frac{\exp\{-y\}}{1 + \exp\{-y\}} \quad (4.64)$$

удовлетворяет граничным условиям (4.58). А это означает, что стационарный фронт при адсорбции существует, его форма выражается формулой (4.64), а характерный масштаб фронта равен

$$l = \frac{ce}{1 + e/(rG)} \cdot \frac{|\mathbf{u}_0|}{E}.$$

В случае десорбции, когда  $\text{sign}(\mathbf{u}_0) = -\mathbf{1}$ , формула (4.64) переходит в

$$w = \frac{\exp\{y\}}{1 + \exp\{y\}}. \quad (4.65)$$

Это решение не удовлетворяет граничным условиям (4.58), а это значит, что стационарный фронт при десорбции не возможен.

## 5. Разделение бинарной газовой смеси по способу PSA

### 5.1. Краткое описание технологической схемы

Технологическая схема разделения газовых смесей по способу PSA состоит по меньшей мере из двух адсорберов, заполненных подходящим для решаемой задачи адсорбентом, компрессора и вспомогательного оборудования (рис. 5.1). Система датчиков, контролирующая состав продуктового потока, и управляемых микропроцессорами клапанов  $K_i^j$ , является неотъемлемой частью технологической схемы.

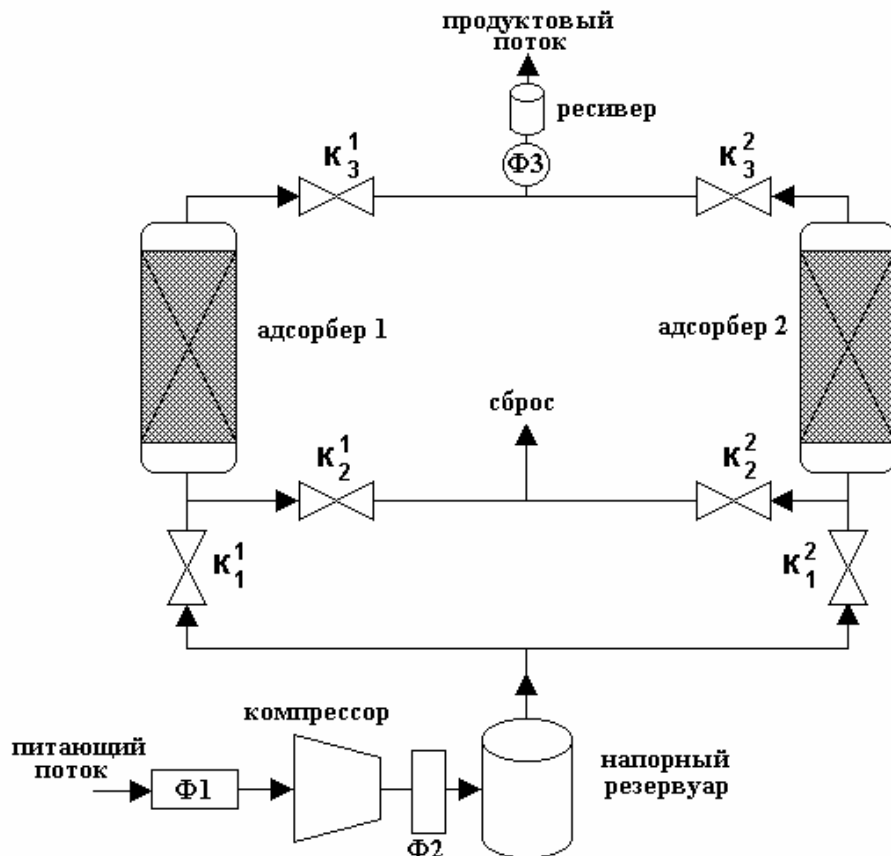


Рис. 5.1. Принципиальная схема установки разделения газовой смеси по способу PSA. Ф1 – Ф3 – система фильтров.



Предварительно очищенная и осушенная исходная газовая смесь сжимается в компрессоре до заданного рабочего давления  $P_k$  и затем в виде *питающего* потока (feed flow, influent)  $Q_{вх}$  с концентрацией целевого компонента  $x_{вх}$  поступает на вход первого адсорбера (режим *адсорбции*). Напорный резервуар сглаживает пульсации давления на выходе из компрессора.

Выходящий из первого адсорбера при давлении  $P_{вых}$  *продуктовый* поток (product flow, effluent)  $Q_{пр}$ , обогащенный выделяемым компонентом до концентрации  $x_{пр}$ , поступает в сборник продукта (ресивер). Отличие выходного давления  $P_{вых}$  от входного давления  $P_k$  обусловлено потерей давления при фильтрации газа через слой сорбента и, как правило, пренебрежимо мало в сравнении с давлением в компрессоре.

На рис. 5.2 представлена возможная последовательность стадий в технологической схеме реализации процесса разделения воздуха по способу PSA: адсорбция, сброс, продувка, повышение давления. В продолжении одного рабочего цикла процесса один из адсорберов находится в режиме адсорбции, второй – в режиме регенерации адсорбента. После насыщения сорбента, признаком чего является резкое снижение концентрации выделяемого компонента в выходящем продуктивном потоке вплоть до концентрации во входном потоке, первый адсорбер переключается в режим *регенерации* сорбента. И так далее. Таким образом, адсорберы работают в противофазе: когда один из них находится в режиме адсорбции, другой в это время находится в режиме регенерации адсорбента. Часть продуктового потока используется в режиме регенерации последовательно для продувки адсорбера и для его заполнения.

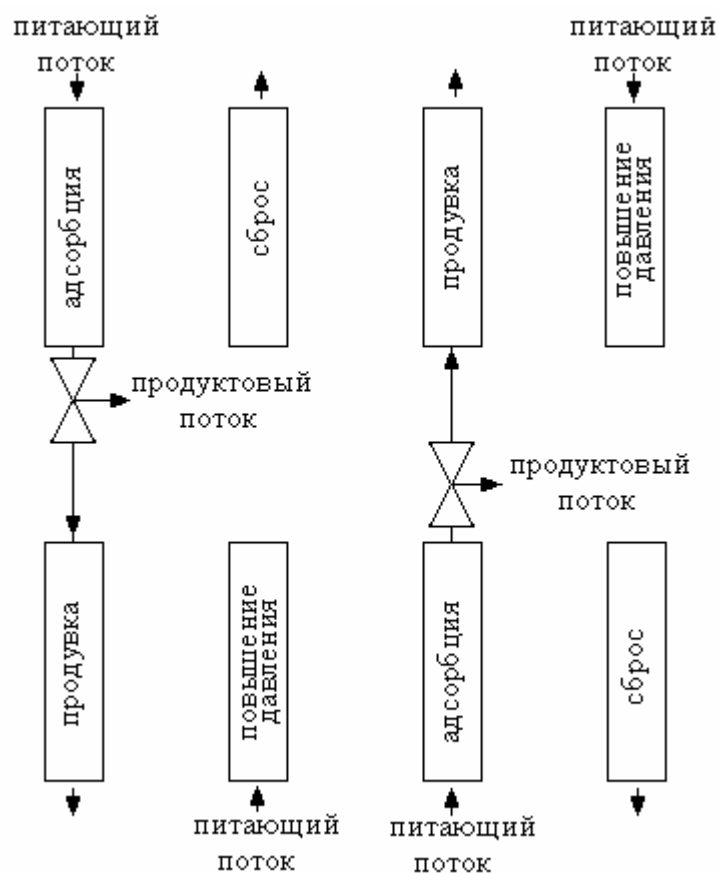


Рис. 5.2. Один из возможных вариантов последовательности стадий (слева направо) при работе технологической схемы по способу PSA.

Режим регенерации осуществляется путем сброса адсорбированного вещества в окружающее пространство вследствие понижения давления в слое адсорбента с последующей подготовкой слоя адсорбента. Режим регенерации может состоять из нескольких стадий, собственно *десорбции*, или *сброса* (blowdown, depressurisation), и нескольких вспомогательных стадий: *продувки* продуктовым газом (purge), *повышение давления* (pressurisation) путем заполнения адсорбера продуктовым газом или питающим потоком. Иногда перед стадией заполнения выравнивают давление в обоих адсорберах, соединяя их на короткое время (pressure equalisation). Все вспомогательные стадии реализуются на практике в режиме

противотока со стадией адсорбции, чтобы избежать попадания нежелательных компонентов в продуктовый поток.

В силу технологических причин, таких, например, как обеспечение непрерывности продуктового потока, общая продолжительность режима регенерации должна быть равна продолжительности стадии адсорбции. Таким образом, продолжительность полного цикла для каждого адсорбера составляет  $2t_{\text{ads}}$  секунд, где  $t_{\text{ads}}$  - длительность стадии адсорбции. Длительность стадии адсорбции, является ключевым параметром, определяющим эффективность работы системы. Она зависит от типа и количества цеолита, величины продуктового потока и составляет, как правило, от несколько секунд до нескольких десятков секунд.

Общая эффективность процесса по методу PSA обусловлена соответствующим функционированием всех компонентов технологической схемы.

## **5.2. Элементы технологической схемы разделения газовой смеси по способу PSA**

**Фильтры.** Сложная система фильтров гарантирует сохранение адсорбционной активности слоев в отношении сорбируемых компонентов в течении длительного срока эксплуатации (в литературе упоминают о непрерывном функционировании PSA систем в течение более 10 лет). В частности, коалесцентный фильтр предотвращает проникание капель и тумана конденсируемых паров в слой адсорбента. Действительно, микрокапли воды и масла (менее 10 микрон) обычно не улавливаются сепаратором-центрифугой и попадают в слой адсорбента, резко ухудшая его адсорбционные

свойства, а микрокапли меньшего размера (менее 1 микрона) проскакивают слой и попадают в продуктовый поток.

**Адсорберы.** Это простейшие химические реакторы, представляющие собой, как правило, цилиндрические аппараты, заполненные адсорбентом. Для улучшения системы газораспределения на входе в слой адсорбента и на выходе из слоя применяют специальные газораспределительные и газосборные устройства или используют дополнительные слои инертного зернистого материала. В случае больших тепловых эффектов, как это наблюдается, например, при адсорбции паров воды в тепловых насосах, адсорберы могут иметь теплосъемные элементы.

**Компрессор.** Это важнейший компонент технологической схемы разделения газовой смеси по способу PSA, обеспечивающий сжатие газа. По принципу действия выделяют: поршневые компрессоры, винтовые компрессоры, роторные компрессоры (к ним относят, например, шестеренчатые и центробежные), мембранные, относимые к компрессорам объемного действия (сжатие осуществляется путем уменьшения объема газа в замкнутом пространстве), а также турбокомпрессоры или турбонагнетатели, относимые к компрессорам динамического действия

Чаще всего используют поршневой компрессор (цилиндры с поршнями) или винтовой компрессор (пара винтов). Компрессор поступательно гонит газ, уменьшая его объем. Обычно при одинаковой производительности поршневые компрессоры стоят дешевле, но шумят больше, а винтовые - дороже, тише, надежнее и экономичнее.

Для создания небольшого избыточного давления (как правило, до 3 атм.) применяются также пластинчато-роторные, двухроторные,

водокольцевые компрессоры, в которых объем газа при его перемещении уменьшается другими вращающимися механизмами, а также турбокомпрессоры (компрессоры динамического типа), в которых лопатки быстро вращающейся турбины разгоняют газ до высокой скорости.

Для повышения эффективности работы компрессора зазоры между поршнем и цилиндром в поршневом компрессоре и между винтами в винтовом компрессоре обычно заполнены маслом. Естественно, какая-то часть масла оказывается в сжатом газе, поэтому для его отделения используются маслоотделители и фильтры. В тех случаях, когда содержание масла в сжатом газе должно быть очень малым (менее 0,01 мг/м<sup>3</sup>), применяют либо безмасляные (сухие) компрессоры, которые дороже обычных и имеют меньшую надежность, либо дорогие комплекты фильтров высокой степени очистки.

Компрессор характеризуют производительностью, давлениями на всасывающей патрубке и на нагнетающей патрубке, мощностью двигателя. Как правило, *производительность* компрессора указывают для нормальных условий (давление 1 атм или 1 бар, температура 20° С) и измеряют в следующих единицах (м<sup>3</sup>/мин., м<sup>3</sup>/час, л/с ). В англоязычной литературе употребляют термины *capacity* или *flow rate* и измеряют в *cfm* или *cfm* (кубических футах в минуту). Чтобы перевести одно в другое, надо запомнить: 1 фут = 0,305 м, 1 куб. фут = 28,3 литра или 0,0283 м<sup>3</sup>.

*Начальное давление* обычно это атмосферное давление, т.е. около 1 атм, а если это не так, то надо знать от какого давления сжимается газ. *Конечное давление* иногда называют давлением нагнетания (*outlet pressure, discharge pressure*). Говоря о величине

давления, на практике используют как абсолютное давление (отсчитываемое от нуля), так и как избыточное давление (добавка к атмосферному). Измеряют давление в следующих единицах: Паскаль (Па, Pa) и, соответственно, кПа (1000 Па), МПа (1000000 Па); бар (bar), 1 бар=100 кПа; физическая атмосфера атм (1 атм = 1,0133 бар =101,33 кПа); техническая атмосфера ат, (1 ат = 1 кгс/см<sup>2</sup> = 0,98066 бар - 98,066 кПа). В англоязычной литературе часто выражают давление в PSI, что означает фунт на квадратный дюйм. Удобно помнить, что 100 PSI это приблизительно 7 атм, а 1 атм - это приблизительно 14 PSI. Отметим, что если избыточное давление нагнетания (напор) меньше 1 атм, то вместо компрессора целесообразно использовать газо-или воздуходувку.

Компрессор приводится в действие приводом: электродвигателем или дизельным двигателем, *мощность* которых измеряется в киловаттах кВт (kW). *Частота вращения вала* измеряется в оборотах в минуту, об/мин (rpm). Для электродвигателя важны напряжение, которое измеряется в вольтах, В (V), частота питающего напряжения, измеряемая в герцах, Гц (Hz). Для оценок полезно запомнить, что на каждый 1 м<sup>3</sup>/мин производительности компрессора общего назначения (давление 7 - 10 атм.) требуется около 7 - 8 кВт установленной мощности привода.

Газ при сжатии нагревается, поэтому, при работе компрессора высвобождается большое количество тепла, для удаления которого требуется система охлаждения: воздушное охлаждение или водяное охлаждение. Для последнего требуется подвод оборотной воды, поэтому для экономических оценок важен расход воды в единицу времени. Напорный резервуар, сглаживая пульсации газа, обеспечивает запас сжатого газа при временном отключении

компрессора, что повышает устойчивость схемы. В большинстве случаев оптимальным является объем резервуара в 1 м<sup>3</sup> на каждые 2 - 4 м<sup>3</sup>/мин производительности компрессора.

Расчет полезной работы, производимой компрессором, т.е. работы сжатия газа не представляет трудностей. Обычно подсчитывают три вида работы: работу изотермического сжатия, работу адиабатического сжатия и работу политропного сжатия. В задачах, приводимых в конце методического пособия, предлагается рассчитать эти виды работы для разных характеристик газового потока.

**Дроссель.** Для перераспределения газовых потоков в условиях конечного перепада давлений используют специальное устройство, называемое дросселем. Дроссель соединяет две области с конечным перепадом давлений, обеспечивая данный поток газа из одной области в другую. В схеме может быть несколько дросселей различного типа.

В литературе применяют следующую математическую модель функционирования дросселя, связывающую давления на входе  $P_I$  и выходе дросселя  $P_{II}$  с газовым потоком через дроссель  $Q_D$ :

$$Q_D = 1.268 \times 10^5 \times P_I d^2 T^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{1}{6} \right]^{\frac{5}{2}}, \quad (5.1)$$

где  $d$  – диаметр дросселя, м,  $l$  рассчитывается следующим образом

$$l = \frac{1}{6} \left[ \frac{P_{II}}{P_I} - \frac{1}{6} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.2)$$

Формула (5.1) справедлива для потока воздуха (показатель адиабаты 1.4) и  $l < 1$ , что соответствует величине  $P_{II}/P_I > 0.528$ . При увеличении перепада давления, т.е. при снижении величины  $P_{II}/P_I$  до 0.528 скорость газа в дросселе достигает скорости звука, при этом

наступает известное в газовой динамике явление «запирания» газового потока, когда дальнейшее снижение давления в приемной камере не влияет на величину потока. По этой причине при  $P_{II}/P_I \leq 0.528$  полагают, что  $l = 1$  и формула (5.1) приобретает следующий вид:

$$Q_D = 1.268 \times 10^5 \times P_I d^2 T^{-\frac{1}{2}} \frac{a^5 \ddot{o}^{5/2}}{c \frac{\div}{\dot{e} 6 \emptyset}} \quad (5.3)$$

**Вспомогательные компоненты.** Помимо собственно адсорберов, компрессора и дросселей технологическая схема включает систему клапанов, управляемую специальным процессором, теплообменник (если необходимо), очистную систему, состоящую из фильтра взвешенных частиц, сепаратора (обычно сепаратор-центрифуга) и аэрозольного фильтра на входе в адсорберы и противопылевого фильтра на выходе из адсорберов. В высокопроизводительных системах возможно использовать сжатый газ на стадии сброса, установив дополнительно газовую турбину.

### 5.3. Особенности технологической схемы разделения газовой смеси по способу PSA

**Определяющие параметры процесса PSA.** При разработке процесса разделения газовых смесей по способу PSA с целью получить требуемый продуктовый поток заданной чистоты, выделяют три основных параметра, характеризующие качество технологической схемы:

- гидравлическое сопротивление слоя адсорбента,
- объем слоя адсорбента,
- величина продувочного потока в режиме регенерации.



**Соппротивление слоя сорбента.** Для оценки перепада давления в слое при фильтрации через него газового потока можно воспользоваться модифицированным соотношением Эргуна (Ergun)

$$\Delta p/L = E_1 m v_A + E_2 r_0 v_A^2. \quad (5.4)$$

Здесь

$$E_1 = 150(1 - e)^2 / (e^3 d_p^2), \quad E_2 = 1.75(1 - e) / (e^2 d_p), \quad v_A = w_0 / (r_0 A),$$

$L$  - длина слоя, м,  $v_A$  - линейная скорость газа в пересчете на полное сечение адсорбера, м/сек,  $e$  - порозность слоя,  $w_0$  - массовая скорость газа на входе в слой, кг/сек,  $r_0$  - плотность газа на входе в слой, кг/м<sup>3</sup>,  $A$  - площадь поперечного сечения слоя, м<sup>2</sup>,  $d_p$  - диаметр зерна сорбента, м,  $g$  - ускорение поля тяжести, м/сек<sup>2</sup>,  $m$  - вязкость газа, Па/сек.

**Истирание адсорбента.** Гидравлическое сопротивление слоя определяет не только потери энергии на фильтрацию газа, но и обуславливает некоторые другие эффекты. Взаимодействие движущегося вертикально вверх газового потока со слоем адсорбента ведет к возникновению эффекта ограниченной «флюидизации» слоя (псевдооживение, fluidization), когда гранулы сорбента начинают смещаться друг относительно друга, что приводит к истиранию адсорбента и появлению значительных количеств пыли в продуктивном потоке.

Скорость начала псевдооживения  $v_f$  можно оценить следующим образом. Спроектируем уравнение равновесия сил, действующих на частицу сорбента, на вертикальную ось.

$$F_g + N - r_s w_s g = 0, \quad (5.5)$$

где  $\mathbf{F}_g$  - сила, действующая со стороны газового потока на частицу,  $w_s$  - объем частицы,  $\mathbf{N}$  - равнодействующая сил, действующих со стороны соседних частиц,  $\mathbf{g}$  - ускорение свободного падения,  $r_s$  - плотность частицы. Началу псевдооживления соответствует состояние, в котором «частицы» освобождаются друг от друга, при этом  $\mathbf{N} = \mathbf{0}$ , полагая также  $\mathbf{F}_g = w_s \frac{Dp}{L}$ , с помощью (5.4), (5.5) получим квадратное

уравнение относительно  $v_f$ , из решения которого следует:

$$v_f = -\frac{mE_1}{2r_0E_2} + \sqrt{\left(\frac{mE_1}{2r_0E_2}\right)^2 + \frac{r_s g}{r_0E_2}} \quad (5.6)$$

Здесь  $r_s$  - плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>.

Отметим, что даже при скорости фильтрующегося потока газа меньшей скорости начала псевдооживления истирание гранул адсорбента может быть достаточно сильным. Это обусловлено воздействием на гранулы изменяющихся «боковых» сил, называемых в литературе силами Кармана (lateral von Karman forces), вызывающих осциллирующие смещения гранул относительно друг друга. Оба деструктивных эффекта с большой вероятностью проявляется при смене стадий, когда возникают большие градиенты давления. Поэтому очень важно контролировать скорости газовых потоков в переходных периодах процесса. Существуют простые конструктивные решения, позволяющие уменьшить истирание адсорбента в слое: повышение твердости и уменьшение шероховатости зерен адсорбента, направление фильтрующегося потока сверху вниз, иммобилизация зерен адсорбента в слое.

**Фронты в слое адсорбента.** Неоднородность поля скоростей фильтрующегося газового потока, особенно в пристеночной зоне слоя,

ведет к проскоку входного потока и, как следствие, уменьшает эффективность разделения газовой смеси. Из экспериментальных исследований фильтрационных потоков в однородно упакованных зернистых слоях установлено, что неравномерность распределения поля скоростей в области входа в слой и в следствие пристеночного эффекта в значительной мере может быть уменьшена, если, во-первых, отношение диаметра слоя к диаметру зерна и длины слоя к диаметру зерна превышает, соответственно, 30 и 100, и, во-вторых, слой сформирован из зерен одинакового размера и регулярной геометрической формы. Дополнительным средством улучшения равномерности распределения газового потока в слое является создание на входе в слой и на выходе из слоя дополнительных областей, заполненных инертным зернистым материалом или специальных газораспределительных устройств.

С целью упростить дальнейшее рассмотрение будем исходить из того, что в слое формируется адсорбционный фронт. Если отсутствуют неравномерности, обусловленные упаковкой слоя и геометрией зерен адсорбента, то основной вклад в размывание фронта вносит продольная дисперсия. В случае коротко-циклового процесса при проведении количественных оценок вкладом продольной дисперсии в размывание фронтов можно пренебречь и принять, что фронты достаточно резкие. Из общих соображений понятно, что длина слоя должна быть такова, чтобы за время активного периода полного цикла (адсорбция) фронт массопереноса не достигал границ слоя, оставаясь внутри него. Тем самым гарантируется чистота продуктового газа.

Фронт массопереноса устанавливается в области входного участка слоя и постепенно передвигается вдоль слоя по направлению

потока. Скорость движения фронта зависит от скорости газового потока, концентрации адсорбтива и адсорбционной емкости адсорбента. Все сказанное относится и к фронту теплопереноса. Действительно, выделяющаяся при адсорбции теплота увеличивает температуру фильтрующегося газа и адсорбента, снижая его адсорбционную емкость, что способствует проскоку примеси. Важным примером процессов, где выделение теплоты играет значительную роль, являются процессы сушки газовых потоков, поскольку теплота адсорбции воды на цеолитах велика.

Скорости движения вдоль слоя фронтов массопередачи и теплообмена различны и зависят от условий проведения процесса и физико-химических свойств адсорбционной системы. Скорости фронтов возрастают с ростом давления газа, т.к. возрастает плотность газа. Оценить скорости движения фронтов вдоль слоя можно по следующим формулам:

$$v_m = v_A \frac{r_0 x_0}{r_s y^*}, \quad v_h = v_A \frac{r_0 c_0}{r_s c_s} \quad (5.7)$$

Здесь  $c_i$  - теплоемкости газа (0) и адсорбента (s). Видим, что отношение скоростей движения фронтов вдоль слоя зависит от отношения теплоемкостей фаз и коэффициента Генри. Если скорость движения фронта теплопереноса выше скорости движения фронта массопереноса, то слой адсорбента следует увеличить, чтобы в режиме адсорбции «удержать» фронт теплопереноса внутри слоя.

**Температурный перепад в слое в режиме адсорбции.** Для оценки изменения температуры в слое в режиме адсорбции можно воспользоваться простым балансовым соотношением

$$DT_s = \frac{(x_0 - x_1)H}{c_0 - c_s(x_0/y^*)} \quad (5.8)$$

Здесь  $H$  - теплота адсорбции, дж/кг,  $c_1$  - теплоемкости газа (0) и адсорбента (s), дж/(кг К),  $x$  - концентрация адсорбтива в газе на входе в слой (0) и на выходе из слоя (1), кг/кг,  $y^*$  - равновесная адсорбция, кг/кг. Если учесть теплотопери в адсорбере, то реальное значение величины  $DT_s$  будет ниже.

**Продувка слоя адсорбента продуктовым газом.** Стадия продувки слоя продуктовым газом в режиме регенерации имеет большое значение, если мы хотим достигнуть высокой степени очистки продуктового потока от хорошо сорбирующейся примеси. Продувка всегда осуществляется в противотоке с потоком в режиме адсорбции и преследует несколько целей: во-первых, вывести из слоя десорбирующиеся примеси, во-вторых, перенести теплоту адсорбции в область слоя, более загрязненную ненужными компонентами, т.е. во входную область адсорбера, в-третьих, создать в слое приемлемое для режима адсорбции начальное распределение адсорбтивов между фазами. Достижение первой цели способствует поддержанию выходной области слоя в «беспримесном» состоянии и возвращению фронта массопереноса в начало слоя. Достижение второй цели способствует лучшей очистке слоя от конденсирующихся примесей, например, при сушке газовых потоков. Достижение третьей цели во многом определяет эффективность режима адсорбции.

В заключение следует отметить еще одну важную роль стадии продувки слоя. Адсорбент, первоначально загруженный в реактор, как правило, несет в себе множество нежелательных адсорбированных компонентов. Поэтому первичная «дегазация» адсорбента во многих случаях крайне необходима. На практике осуществляют несколько сотен циклов по способу PSA с обязательной продувкой слоя полным

продуктовым потоком, прежде чем установится необходимая чистота продуктового газа. Только после этого система начинает функционировать в заданном режиме.

В случае, когда нет необходимости в получении продуктового газа высокой чистоты, некоторые вспомогательные стадии режима регенерации (продувка, заполнение) могут быть частично или полностью опущены. В зависимости от этого к моменту окончания режима регенерации давление в адсорбере может быть как в окружающей среде, т.е. порядка 1 атм, или больше.

**Установление стационарного периодического режима.** В течение многих (иногда сотни) циклов от начала работы наблюдается постепенное изменение параметров выходного потока, и в конце концов в системе устанавливается стационарный периодический режим, характеризующийся регулярным изменением концентрации и давления в продуктивном потоке на выходе из адсорбера (рис. 5.3, 5.4).

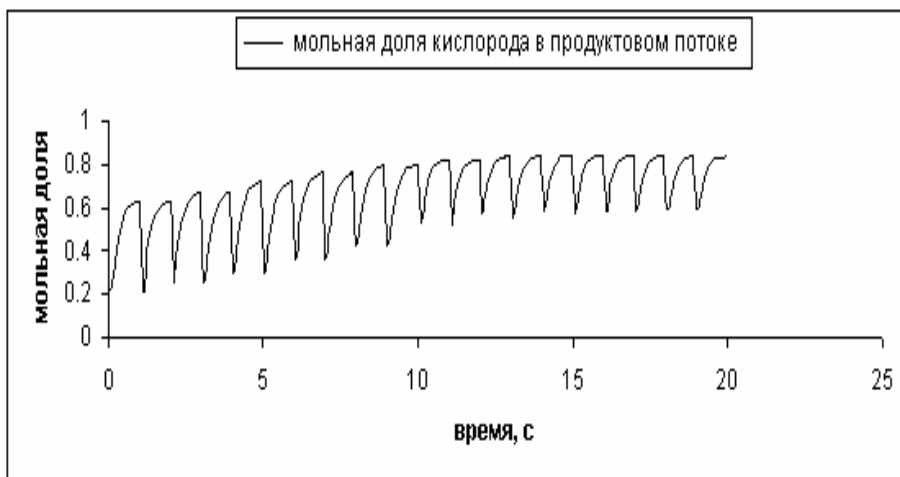


Рис. 5.3. Выход на стационарный режим установки разделения воздуха по способу PSA. Продуктовый поток 500 л/мин, цеолит СаА, объем цеолита в одном адсорбере 5 л, длина слоя 0.5 м, давление на выходе из компрессора 6 атм, длительность стадии адсорбции - 1 сек, длительность стадии десорбции – 1 сек.

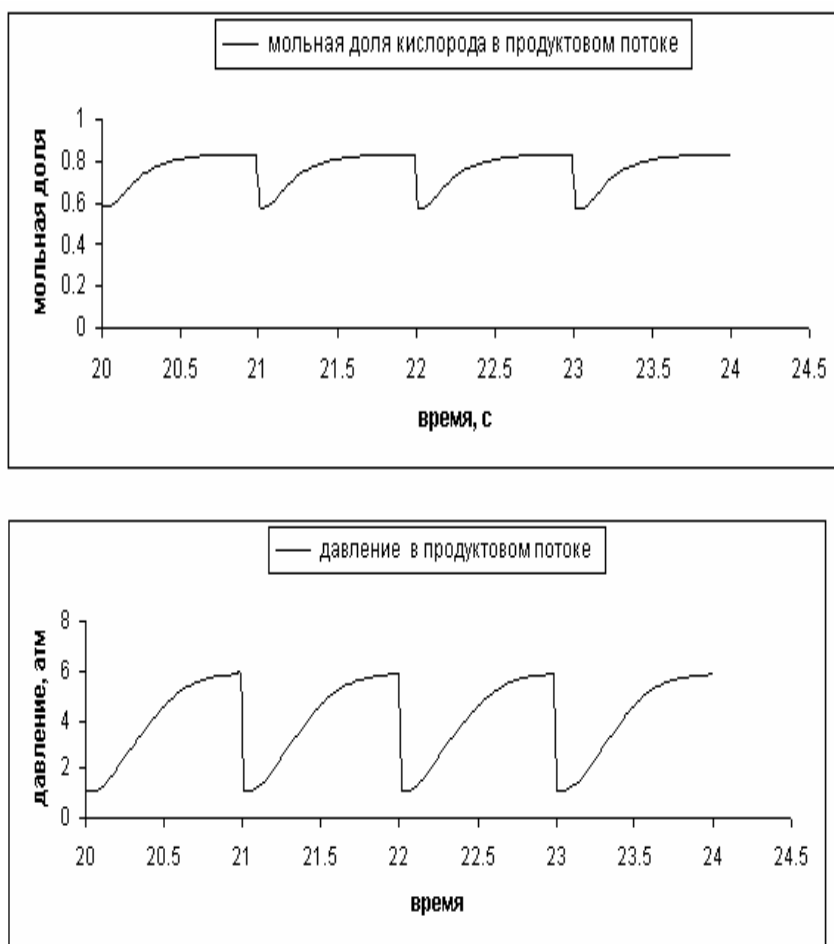


Рис. 5.4. Стационарный режим технологической адсорбционной установки разделения воздуха по способу PSA. Продуктовый поток 500 л/мин, цеолит CaA, объем цеолита в одном адсорбере 5 л, длина слоя 0.5 м, давление на выходе из компрессора 6 атм, длительность стадии адсорбции 1 сек, длительность стадии десорбции – 1 сек.

В зависимости от типа сорбента и адсорбционных характеристик системы адсорбент-адсорбтив время выхода на стационарный режим может достигать многих часов. Чтобы ускорить достижение стационарного режима, используют различные технологические приемы, одним из которых может быть первоначальное заполнение слоя адсорбента чистым конечным продуктом.

## 5.4. Эффективность разделения газовой смеси по способу PSA

### 5.4.1. Минимально необходимая работа разделения

Оценим полезную работу, минимально необходимую для разделения газовой смеси на две части. Если принять, что исходный  $Q_{вх}$ , продуктовый  $Q_{пр}$  и сбросовый  $Q_{сбр}$  потоки приведены к одному состоянию, т.е. имеют одинаковую температуру и давление, равные температуре и давлению исходной смеси перед компрессором (рис. 5.5), то минимально необходимая работа разделения  $W_{мин}$  равна изменению изобарно-изотермического потенциала  $DG$ . Если газовые смеси считать идеальными, то

$$W_{мин} = DG = DH - TDS = -TDS \quad (5.9)$$

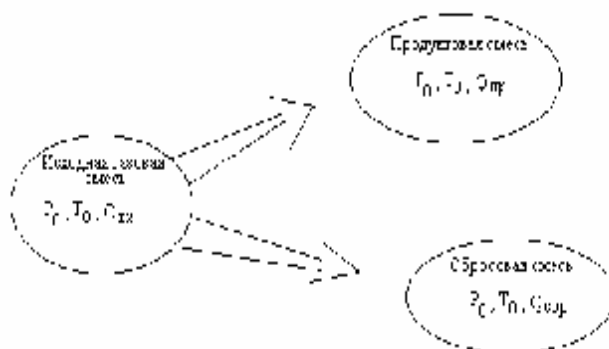


Рис. 5.5. К расчету минимально необходимой работы разделения.

Изменение энтропии нетрудно вычислить, исходя из формулы для энтропии смешения. Введем функцию

$$f(x) = x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x), \quad (5.10)$$

пропорциональную изменению энтропии при образовании из двух чистых компонентов одного моля смеси состава  $x$ . Тогда изменение энтропии для состояний, изображенных на рисунке 5.5, с учетом



материального баланса в стационарном режиме можно представить, как

$$\mathbf{TDS} = -\mathbf{TRQ}_{\text{вх}} \mathbf{F}(\mathbf{x}), \quad (5.11)$$

где

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{f}(\mathbf{x}_{\text{вх}}) - h\mathbf{f}(\mathbf{x}_{\text{пр}}) - (1-h)\mathbf{f}(\mathbf{x}_{\text{сбр}}) \quad (5.12)$$

$$h = \mathbf{Q}_{\text{пр}} / \mathbf{Q}_{\text{вх}} \quad (5.13)$$

Следовательно, минимальная термодинамическая работа разделения бинарной газовой смеси равна

$$\mathbf{W}_{\text{мин}} = -\mathbf{TRQ}_{\text{вх}} \mathbf{F}(\mathbf{x}). \quad (5.14)$$

#### 5.4.2. Оценка эффективности процесса разделения по способу PSA

Единственной работой, совершаемой над газовой смесью при ее разделении методом коротко-цикловой адсорбции, является работа сжатия исходного газового потока  $\mathbf{W}_{\text{сж}}^{\text{исх}}$  перед подачей его в адсорбер. В случае изотермического сжатия газа от давления окружающей среды  $\mathbf{P}_0$  до давления на выходе из компрессора  $\mathbf{P}_k$  эта работа может быть вычислена как

$$\mathbf{W}_{\text{сж}}^{\text{исх}} = t_{\text{адс}} \mathbf{Q}_{\text{вх}} \mathbf{RT} \ln(\mathbf{P}_k / \mathbf{P}_0). \quad (5.15)$$

На выходе из адсорбера продуктовый поток имеет смысл оставить сжатым для удобства дальнейшего использования. Выше мы упоминали, что на стадии сброса существует возможность вернуть энергию, затраченную на сжатие той части входного потока, которая перешла в сбросовый поток. Поэтому минимально необходимую затраченную работу  $\mathbf{W}_{\text{мин}}$  целесообразно определить как работу сжатия исходного газового потока  $\mathbf{W}_{\text{сж}}^{\text{исх}}$  за вычетом работы расширения сбросового потока  $\mathbf{W}_{\text{расш}}^{\text{сбр}}$ .

Эффективность процесса разделения газовой смеси можно определить несколькими способами:

- как отношение минимальной термодинамической работы разделения к полной затраченной работе, т.е. к работе изотермического сжатия входного потока

$$m_1 = \frac{W_{\text{мин}}}{W_{\text{вх сж}}} \quad (5.16)$$

- как отношение минимальной термодинамической работы разделения к затраченной работе за вычетом той ее части, которую можно вернуть на стадии сброса

$$m_2 = \frac{W_{\text{мин}}}{W_{\text{вх сж}} - W_{\text{расш сбр}}} \quad (5.17)$$

#### 5.4.3. Диаграмма потерь эксергии при разделении газовой смеси по способу PSA

Применительно к процессу разделения газов по способу PSA эксергетический анализ помогает выявить те компоненты технологической схемы, которые ответственны за потери введенной в систему эксергии и, следовательно, способствует оптимизации процесса. Механическая энергия вводится в систему посредством работы компрессора, сжимающего исходный воздух. Если принять, что подведенная к компрессору электрическая энергия соответствует 100%-ной эксергии, то вследствие несовершенства компрессора (его результирующий КПД порядка 70-75%) питающему потоку в виде сжатого газа передается только 70-75% от исходной эксергии, а 25-30% рассеивается в окружающей среде. Другие вспомогательные компоненты технологической схемы также способствуют рассеиванию эксергии: клапаны, дроссели, теплообменники, ресивер,

сборник продуктового газа. Эксергия теряется также при перемешивании сбросового газа с атмосферой. На рис. 6.3 приведена диаграмма потерь эксергии, опубликованная в статье Banerjee R., Narayankhedkar K.G., Sukhatme S.P. Exergy analysis of pressure swing adsorption processes for air separation. Chem. Eng. Sci., 1990, v.45, № 2, p.p.467-476. Диаграммы такого типа получили в литературе название диаграмм Грассмана (Grassman).

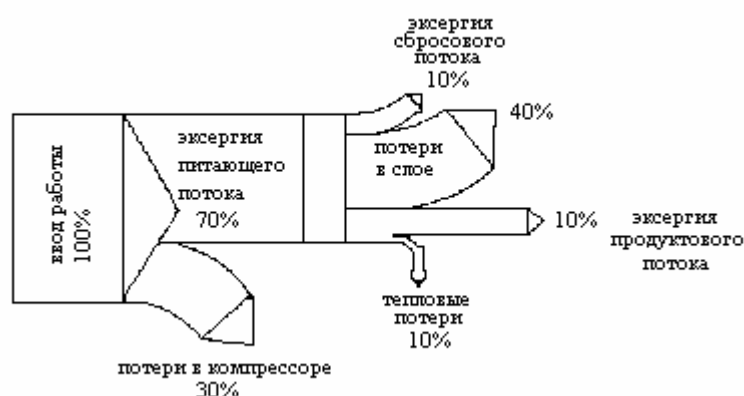


Рис. 6.3. Диаграмма потерь эксергии.

Особо отметим, что по утверждению указанных авторов потери эксергии в слое адсорбента достигают 40%. Это значительная доля среди всех составляющих потерь эксергии. Поэтому разработка строгих математических моделей адсорбционного процесса, на базе которых возможно не только рассчитать потери эксергии, но и оптимизировать работу технологической системы, представляет собой важную проблему.

## 6. Литература

1. Сафонов М.С. Химия в высшей школе. Химическая технология. Изд-во Химфака МГУ, 2002 г.
2. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: «Химия», 1984 г.
3. Шай Г. Основы хроматографии газов. М.: Изд-во ин. лит., 1962 г.
4. Иоффе И.И., Письмен Л.М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд 2-е. Л.: «Химия», 1972 г.
5. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: «Наука», 1966 г., 724 с.
6. White D.H., Barkley P.G. The Design of Pressure Swing Adsorption Systems. Chem. Engng. Progr., 1989, № 1, p.p.25-33.
7. Хейфец Л.И., Сафонов М.С., Костромитина М.Б., Павлов Ю.В., Воскресенский Н.М., Бельнов В.К. Экспериментальное обоснование квазиравновесной модели динамики адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA. Журнал физической химии, 2002, том 76, № 6, с. 1124-1131.
8. Banerjee R., Narayankhedkar K.G., Sukhatme S.P. Exergy analysis of pressure swing adsorption processes for air separation. Chem. Eng. Sci., 1990, v.45, № 2, p.p.467-475.