

УДК 661.935, 66.071.6.081  
DOI: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.387-400

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ  
ЦИКЛИЧЕСКОГО АДсорбЦИОННОГО ПРОЦЕССА  
ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ**

**Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий**

*Кафедра «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»,  
topi@topi.tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** адекватность модели; адсорбционное разделение; азот; газовая смесь; кинетические коэффициенты; кислород; массоотдача; массопроводность; механизм цикла «адсорбция – десорбция»; параметрическая идентификация коэффициентов; пористая среда адсорбента.

**Аннотация:** Для массообменных циклических процессов в системе «адсорбтив – пористая среда адсорбента» при обогащении воздуха кислородом по способу короткоциклового безнагревной адсорбции реализован новый метод определения коэффициентов массоотдачи и массопроводности процессов в системах с твердой фазой из кинетических кривых. Экспериментально доказано, что при адсорбционном разделении атмосферного воздуха скорость циклических процессов «адсорбция – десорбция» могут лимитировать как внутреннее, так и внешнее диффузионные сопротивления. Коэффициенты массопроводности определяются в зависимости от массосодержания распределяемого адсорбтива ( $O_2$ ,  $N_2$ ) методом, не требующим реализации внутридиффузионного кинетического режима. Проведен анализ кинетики технологического процесса обогащения воздуха кислородом, определены коэффициенты массоотдачи и массопроводности, которые могут использоваться в кинетических расчетах и численном исследовании свойств и режимов циклического адсорбционного процесса разделения атмосферного воздуха и концентрирования кислорода.

<b>Обозначения</b>	
$a_k$ – концентрация $k$ -го компонента в адсорбенте, $см^3/г$ ; $\bar{a}_k$ – среднеобъемная концентрация $k$ -го компонента в адсорбенте, $моль/м^3$ ; $a_k^*$ – величина концентрации $k$ -го компонента в адсорбенте, равновесная текущей концентрации $c_k$ адсорбтива на внешней поверхности гранул, $моль/м^3$ ; $B$ – параметр, отражающий преобладающий размер микропор в адсорбенте, $1/К^2$ ;	$M_{g,k}$ – мольная масса $k$ -го компонента газовой смеси, $кг/моль$ ; $n$ – номер цикла адсорбции – десорбции; $P$ – давление газовой смеси, $Па$ ; $P_s$ – давление насыщения для азота, $Па$ ; $T_g$ – температура газа, $К$ ; $v_g$ – скорость газового потока, $м/с$ ; $V_k$ – диффузионный объем $k$ -го компонента газовой фазы;

$c_k^{\text{out}}$ – концентрация $k$ -го компонента в газовой фазе на выходе из адсорбера, об.%; $d_{\text{gr}}$ – эквивалентный диаметр гранул адсорбента, мм; $D_{\text{ef}, k}$ – эффективный коэффициент диффузии $k$ -го компонента газовой фазы, $\text{м}^2/\text{с}$ ; $D_{l, k}$ – коэффициент продольного перемешивания $k$ -го компонента газовой фазы, $\text{м}^2/\text{с}$ ; $D_{\text{md}}$ – коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$ ;	$W_0$ – предельный адсорбционный объем, $\text{см}^3/\text{г}$ ; $\alpha_{\text{нд}}$ – коэффициент теплоотдачи от газовой смеси к поверхности адсорбента, $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ ; $\beta_{\text{mt}, k}$ – коэффициент массоотдачи $k$ -го компонента газовой смеси к поверхности адсорбента, $1/\text{с}$ ; $\beta_{\text{kin}, k}$ – коэффициент массопроводности $k$ -го компонента в пористой среде адсорбента, $1/\text{с}$ ; $\sigma$ – коэффициент аффинности, отн. ед.; $\tau_{\text{cr}}$ – время достижения критического массосодержания, с
--	--

### Введение

Анализ результатов физического моделирования циклического процесса обогашения воздуха кислородом по способу короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) показал, что диффузия компонентов газовой смеси ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) и распространение тепла в газовой смеси и адсорбенте осуществляется в основном в аксиальном направлении относительно движения потока газовой смеси в насыпном слое адсорбента. При этом процесс адсорбции ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) осуществляется в смешанно-диффузионной области и определяется коэффициентами внешней массоотдачи и массопроводности, скоростью газовой фазы в пористой среде адсорбента, а также равновесными соотношениями концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  в фазах. Адсорбционное равновесие (изотерма адсорбции) при разделении воздуха и извлечении кислорода на гранулированном адсорбенте NaX описывается уравнением Дубинина–Радускевича [1], причем десорбционные ветви изотерм адсорбции ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) на цеолите NaX совпадают с адсорбционными [2]. Распределение температуры в грануле адсорбента ввиду его высокой теплопроводности считаем равномерным [2, 3].

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования кислорода включает уравнения [4]: 1) покомпонентного материального баланса в газовой фазе с учетом продольной диффузии, представляющее нелинейное дифференциальное уравнение с частными производными параболического типа [3]; 2) кинетики процесса массообмена  $k$ -го компонента адсорбтива ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) с адсорбентом (нелинейное дифференциальное уравнение в обыкновенных производных первого порядка), включающее коэффициенты массоотдачи и массопроводности в пористой среде адсорбента, найденные по экспериментальным кинетическим кривым; 3) изотермы Дубинина–Радускевича (конечное уравнение), описывающее адсорбционное равновесие при разделении атмосферного воздуха на гранулированном адсорбенте NaX [1]; 4) теплового баланса для газовой фазы в элементарном объеме зернистого слоя адсорбента (записывается аналогично уравнению материального баланса) [5]; 5) передачи тепла в элементарном объеме зернистого слоя адсорбента (дифференциальное уравнение в обыкновенных производных первого порядка); 6) начальные и граничные условия для дифференциальных уравнений; 7) дифференциальные уравнения в обыкновенных производных первого порядка, описывающие динамику изменения давления на входе в адсорберы установки, изменения давления и концентрации продуктового газа в ресивере; 8) конечные уравнения, описывающие расходы газовой смеси, проходящей через впускные/выпускные регулирующие клапаны и дроссель установки.

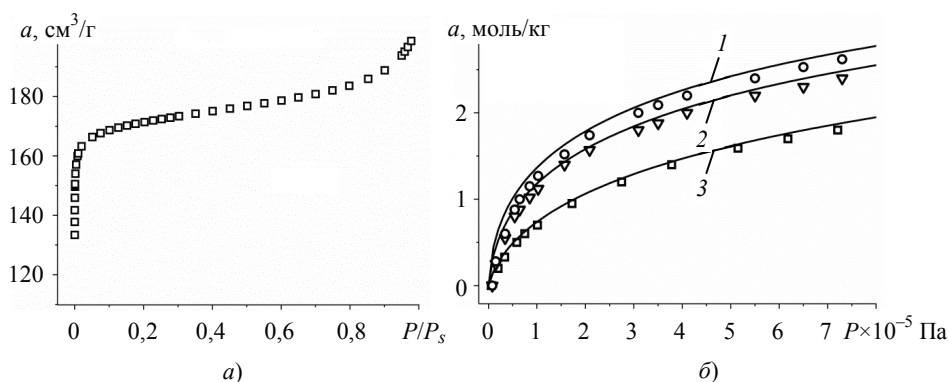
Цель статьи – определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности адсорбтива (азота, кислорода, аргона) в пористой среде цеолитового адсорбента NaX и анализ адекватности математической модели по экспериментально полученным кривым кинетики циклического процесса адсорбционного обогащения воздуха кислородом.

### Экспериментальное исследование циклического адсорбционного процесса разделения атмосферного воздуха и концентрирования кислорода

В основе расчета и проектирования любого технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей (в большинстве случаев протекает в динамических условиях) находится совокупность кривых, отражающих равновесие извлекаемого компонента с адсорбентом, то есть совокупность изотерм сорбции. Ее определяют в широком интервале изменения температур и давлений, охватывающих область рабочих условий проведения процесса как стадии адсорбции, так и стадии десорбции циклического обогащения воздуха кислородом.

Такую совокупность изотерм адсорбции азота цеолитами NaX получали статическим методом на анализаторе Autosorb iQ в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» в диапазоне относительных давлений  $P/P_s = 0 \dots 1$  на цеолитах NaX (фракции гранул с  $d_{gr} \in [1,6 \dots 2,5]$  мм и  $d_{gr} \in [3 \dots 5]$  мм) при  $T_g = 77,35$  К (рис. 1, а). Далее по известной методике теории объемного заполнения микропор [1] определяли значения  $W_0 = 0,262$  см<sup>3</sup>/г,  $B = 2,20 \times 10^{-6}$  1/К<sup>2</sup>,  $E = 12\,902$  Дж/моль.

По уравнению Дубинина–Радушкевича при  $n = 2$  и рассчитанным значениям параметров  $W_0$ ,  $B$ ,  $E$  строили изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолите NaX при температурах 283, 293, 323 К и давлениях  $(0 \dots 8) \times 10^5$  Па для воздуха (рис. 1, б). Рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича изотермы адсорбции азота и кислорода сопоставляли с экспериментальными изотермами, полученными при тех же температурах и давлениях статическим методом в ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (рис. 1, б). При этом в уравнении Дубинина–Радушкевича [2] использовался коэффициент аффинности  $\sigma_{O_2} = 0,65$ , уточненный по результатам сопоставления изотерм соответствующего газа с модельным азотом, для которого  $\sigma_{N_2} = 1$ .



**Рис. 1. Изотермы адсорбции азота цеолитом NaX (фракция частиц 1,6...2,5 мм):**  
 а – при  $T_g = 77,35$  К; б – при  $T_g$ : 1 – 283 К; 2 – 293 К; 3 – 323 К;  
 точки – эксперимент; линии – расчет по уравнению изотермы Дубинина–Радушкевича

Сравнительный анализ рассогласования изотерм адсорбции, полученных по уравнению Дубинина–Радушкевича и экспериментально, показал, что максимальное рассогласование по азоту составляет ~ 1,25 %; кислороду – ~1,14 %. Как следует из анализа, вполне удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных позволяет использовать уравнение изотермы Дубинина–Радушкевича с найденными параметрами для расчета процесса адсорбционного разделения атмосферного воздуха на основе теории объемного заполнения микропор в рабочем диапазоне температур и давлений.

В уравнениях математической модели [5] адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА присутствуют коэффициенты  $D_{l,k}$ ,  $\beta_{mt,k}$  и  $\beta_{kin,k}$  компонентов адсорбтива (азота, кислорода, аргона),  $\alpha_{hd}$  и других, определение которых по экспериментальным данным связано с решением трудоемкой и часто некорректной обратной коэффициентной задачи.

Наиболее простым подходом к определению коэффициентов уравнений модели в первом приближении является использование известных из литературных источников критериальных зависимостей [6]. Однако параметры модели зависят от текущих значений потенциалов переноса (концентрации, температуры и давления в системе) компонентов газовой смеси, которые изменяются в ходе технологического процесса адсорбционного разделения газовых смесей [7–9].

Численные значения коэффициентов продольного переноса определяют экспериментально [10]. Для расчета коэффициента продольного перемешивания газовой смеси  $D_l$  в пористой среде адсорбента обычно используют формулу вида

$$D_l = 0,7D_{md} + 0,5v_g d_{gr}, \quad (1)$$

где  $D_{md}$  рассчитывается по формуле Фуллера–Шлеттера–Гиддингса

$$D_{md} = \left( 10^{-3} T_g^{1,75} \sqrt{\sum_k M_{g,k} / \prod_k M_{g,k}} \right) / \left( P \left( \sum_k V_k^{1/3} \right)^2 \right). \quad (2)$$

Формула (2) считается вполне обоснованной для расчета коэффициента  $D_{md}$  и ее достаточно часто используют в работах по математическому моделированию циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей, в которых учитывается продольное перемешивание газовой фазы в пористой среде адсорбента [11].

Более сложный подход заключается в определении параметров математической модели в виде функциональных зависимостей от потенциалов переноса по экспериментальным кинетическим кривым путем решения регуляризованной обратной коэффициентной задачи [12–14]. В данном подходе для определения коэффициентов массоотдачи  $\beta_{mt,k}$ ,  $\beta_{kin,k}$  в первом приближении используются критериальные уравнения [3], а их уточнение проводится по экспериментальным кривым кинетики, соответственно в первом ( $\beta_{mt,k}$ ) и втором ( $\beta_{kin,k}$ ) периодах адсорбции (десорбции) [14].

Во многих работах по математическому моделированию циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей для расчета среднего по всему диапазону концентраций распределяемого вещества в твердой фазе коэффициента массопроводности используют критериальное уравнение вида [15–20]

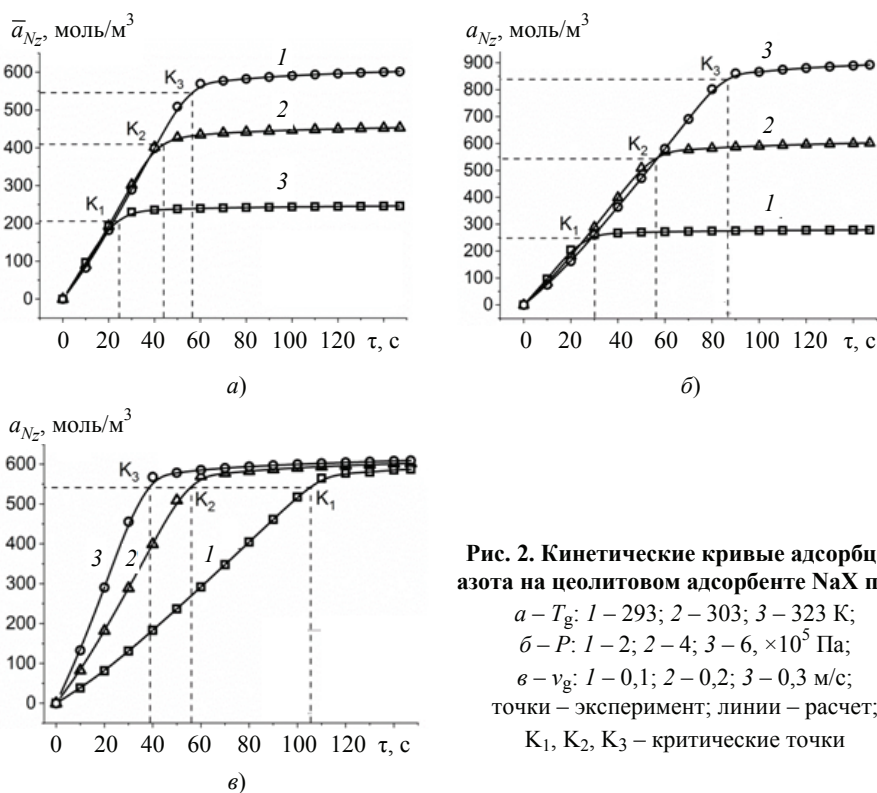
$$\beta_{kin,k} = 60 D_{ef,k} / d_{gr}^2. \quad (3)$$

Обычно  $D_{ef,k}$  рассчитывают по уравнению Bosanquet [21]. В настоящее время не существует единого подхода к расчету  $D_{ef,k}$ ; для одних и тех же газов и адсорбентов разными авторами используются различные методики его расчета [15–20, 22].

Для расчета процесса адсорбционного разделения газовых смесей необходимы данные по коэффициентам массоотдачи и массопроводности компонентов адсорбтива в пористой среде адсорбента, которые в настоящее время находятся опытным путем из кинетических кривых, получаемых на экспериментальном стенде аппаратно-программного комплекса научно-исследовательской лаборатории кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств» в заданных рабочих интервалах температур 293...323 К, давлений  $(2...6) \times 10^5$  Па и скоростей входящего в адсорбер газового потока 0,1...0,3 м/с [22, 23].

На рисунке 2 представлены отдельные кинетические кривые, полученные в ходе проведения эксперимента при следующих условиях:  $T_g = 293, 303, 323$  К;  $d_{gr} \in [1,6...2,5]$  мм;  $P = (2, 4, 6) \times 10^5$  Па;  $v_g = 0,1; 0,2; 0,3$  м/с.

Для расчета процесса адсорбционного разделения газовых смесей, протекающего в смешанно-диффузионной области, необходимы данные по коэффициентам массоотдачи и массопроводности компонентов адсорбтива в пористой среде адсорбента. В работе [14] представлена методика определения коэффициентов  $\beta_{mt,k}$  и  $\beta_{kin,k}$  из экспериментально полученных кинетических кривых, которая может быть адаптирована для процессов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА. Суть данной методики заключается в разбиении кинетической кривой поглощения соответствующего компонента на два периода: в первом периоде процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией; во втором – внутренней. Анализ кривых кинетики процесса адсорбции азота и кислорода в пористой среде цеолита NaX (см. рис. 2) показывает, что визуально на кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi(\tau)$  можно определить критическую точку  $K_i, i = 1, 2, 3$ , которая разграничивает на первый и второй периоды кинетики



**Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции азота на цеолитовом адсорбенте NaX при:**  
*a* –  $T_g$ : 1 – 293; 2 – 303; 3 – 323 К;  
*б* –  $P$ : 1 – 2; 2 – 4; 3 –  $6, \times 10^5$  Па;  
*в* –  $v_g$ : 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3 м/с;  
 точки – эксперимент; линии – расчет;  
 $K_1, K_2, K_3$  – критические точки

адсорбции компонентов газовой смеси. В первом периоде (до точки  $K_i$  на кривой кинетики) процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией, во втором (после точки  $K_i$  на кривой кинетики) – внутридиффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции.

В первом периоде кинетики скорость процесса  $(d\bar{a}/d\tau)_I = N = \text{const}$  постоянна, причем у поверхности гранулы поддерживается постоянная концентрация  $c^*$  адсорбтива, при этом интенсивность внутреннего массопереноса достаточна высока, чтобы у поверхности гранулы поддерживать концентрацию насыщения во внешней фазе. В точке  $K_i$  начинается второй период кинетики, в котором концентрация адсорбтива у поверхности гранулы становится меньше  $c^*$  (в случае адсорбции) и больше (в случае десорбции); при  $\tau \leq \tau_{cr}$ ,  $\tau_{cr}$  определяется функцией фазового концентрационного равновесия [14].

Рассчитанные в соответствии с методикой [14] коэффициенты массоотдачи  $\beta_{mt}$ , 1/с, полученные в результате обработки экспериментальных кривых (см. рис. 2) в первом периоде, составили: 15,91 при  $T_g = 293$  К; 17,04 при  $T_g = 303$  К; 26,05 при  $T_g = 323$  К; 70,79 при  $P = 2 \times 10^5$  Па; 15,91 при  $P = 4 \times 10^5$  Па; 5,26 при  $P = 6 \times 10^5$  Па; 6,77 при  $v_g = 0,1$  м/с; 70,79 при  $v_g = 0,2$  м/с; 26,62 при  $v_g = 0,3$  м/с. Найденные значения коэффициентов массоотдачи вполне согласуются по их порядку со значениями коэффициентов массотдачи, приведенных в работах [18, 24, 25].

На основании полученной выборки коэффициентов  $\beta_{mt}^i, i = 1, 2, \dots, N$ , модифицировано критериальное уравнение  $Sh = A Re^n Sc^m$  для определения коэффициента  $\hat{\beta}_{mt}$  в первом приближении. Задача формулировалась следующим образом: требуется определить коэффициенты критериального уравнения  $A, n, m$ , доставляющие минимум функции невязки между рассчитанными по этому уравнению коэффициентами  $\hat{\beta}_{mt}^i$  для соответствующих условий осуществления процесса адсорбции и коэффициентами выборки  $\beta_{mt}^i, i = 1, 2, \dots, N$ , полученной в результате обработки экспериментальных кривых кинетики адсорбции для первого периода:

$$\sum_{i=1}^N \left( \hat{\beta}_{mt}^i(T_g, P, v_g) - \beta_{mt}^i(T_g, P, v_g) \right)^2 \rightarrow \min_{A, n, m}$$

где  $N$  – объем выборки; ограничения на диапазоны варьирования искомым коэффициентов:  $0,1 < A < 200$ ;  $0,1 < n < 5$ ;  $0,1 < m < 5$ .

Решение экстремальной задачи осуществляли в программной среде MATLAB с использованием оптимизационного солвера `fmincon`. В результате определены усредненные значения коэффициентов критериальных уравнений, позволяющих рассчитывать в первом приближении коэффициенты внешней массоотдачи для азота и кислорода:

$$Sh_{N_2} = 55,21 Re^{0,7} Sc^{0,1}; Sh_{O_2} = 165,59 Re^{0,7} Sc^{0,1}. \quad (4)$$

При определении концентрационной зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{kin}(a)$  из кривой кинетики за начало отсчета второго периода принимается точка  $K_i$  на кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi^3(\tau)$ . Внутренний массоперенос

адсорбтива в элементарном слое адсорбента толщиной в одну гранулу может быть описан уравнением массопроводности:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_{\text{kin}}(a)(a^* - a), \quad \tau_{\text{cr}} < \tau < \tau_k,$$

$$a(\tau_{\text{cr}}) = a_{\text{cr}}.$$

Сформулируем обратную задачу: требуется найти такую зависимость коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^*(a)$  от концентрации адсорбтива в пористой среде адсорбента, что

$$\Phi(\beta_{\text{kin}}^*(a)) = \int_{\tau_{\text{cr}}}^{\tau_k} \left( a(\tau, \beta_{\text{kin}}^*) - a^{\text{Э}}(\tau) \right)^2 d\tau = \min_{\beta_{\text{kin}}(a) \in B} \Phi(\beta_{\text{kin}}(a)), \quad (5)$$

где  $\beta_{\text{kin}}^- < \beta_{\text{kin}}(a) < \beta_{\text{kin}}^+$ ;  $\beta_{\text{kin}}^-$  и  $\beta_{\text{kin}}^+$  – нижняя и верхняя грани множества В непрерывных функций, известные из физических соображений для процесса адсорбции.

Функция  $\Phi(\beta_{\text{kin}}(a)) = \int_{\tau_{\text{cr}}}^{\tau_k} \left( a(\tau, \beta_{\text{kin}}) - a^{\text{Э}}(\tau) \right)^2 d\tau$  – непрерывная и гладкая по  $a(\tau)$  и  $\beta_{\text{kin}}$ . Такая функция может быть задана алгоритмом своего вычисления: задать произвольное  $\beta_{\text{kin}}^1 \in B$ ; подставить его вместе с  $a^{\text{Э}}(\tau)$  в уравнения модели [4] и, численно проинтегрировав последние при заданных краевых условиях, получить дискретное решение  $a(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1)$  в точках  $\tau_i, i = \overline{1, m}$ ; ввести ординаты  $a(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1)$  и  $a^{\text{Э}}(\tau_i), i = \overline{1, m}$  в сумму  $\sum_{i=1}^m \left( a(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1) - a^{\text{Э}}(\tau_i) \right)^2$ , умножив последнюю на  $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1} = \text{const}$ , и получить значение  $\Phi(\beta_{\text{kin}}^1(a))$ .

Таким образом, (5) представляет собой задачу аргументной оптимизации при связях в форме уравнений математической модели адсорбции [4] с начальными и граничными условиями. Для ее решения целесообразно использовать высокоэффективный квазиьютоновский метод [26].

Покажем алгоритм решения задачи определения зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^*(a)$  от концентрации адсорбтива в пористой среде адсорбента. На первом шаге определяется средний по всему диапазону концентраций адсорбента в твердой фазе коэффициент массопроводности, то есть  $\hat{\beta}_{\text{kin}} = \text{const}$  путем решения задачи (5) с использованием экспериментальной кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi^{\text{Э}}(\tau)$ ; проверяется условие адекватности математической модели процесса адсорбции с найденным коэффициентом массопроводности  $\hat{\beta}_{\text{kin}}$

$$\delta_{\text{md}} = \left\| a(\tau, \beta_{\text{kin}}) - a^{\text{Э}}(\tau) \right\|_{L_2} < \delta_d, \quad (6)$$

где  $\delta_d$  – желаемая погрешность математической модели процесса адсорбции.

Если условие (6) выполняется, то средний по всему диапазону концентраций адсорбента в твердой фазе коэффициент массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^* = \hat{\beta}_{\text{kin}} = \text{const}$  является решением задачи (5) и алгоритм заканчивает свою работу; в противном

случае принимается решение об аппроксимации зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{kin}^*(a)$  от концентрации линейной функцией вида  $\beta_{kin}(a) = b_0 + b_1 a$ , формальные коэффициенты  $\hat{b}_0, \hat{b}_1$  которой определяются путем решения задачи (5) с использованием экспериментальной кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi^3(\tau)$ . Далее проверяется выполнение условия адекватности математической модели (6) и, если оно выполняется, то  $\beta_{kin}^*(a) = \hat{\beta}_{kin}(a) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 a$  и алгоритм заканчивает свою работу; в противном случае принимается решение об аппроксимации зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{kin}^*(a)$  от концентрации квадратичной функцией вида  $\hat{\beta}_{kin}(a) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 a + \hat{b}_2 a^2$  и так далее, до тех пор, пока впервые не выполнится условие (6).

С использованием предложенного алгоритма для заданных условий осуществления процесса адсорбции ( $T_g = 293 \dots 323$  К,  $P = (2 \dots 6) \times 10^5$  Па,  $v_g = 0,1 \dots 0,3$  м/с) определены зависимости  $\beta_{kin}^*(a)$  для азота и кислорода:

$$\begin{aligned} \beta_{kin,N_2}^*(a) &= 0,0578 + 2,9632 \times 10^{-4} a - 6,5764 \times 10^{-8} a^2; \\ \beta_{kin,O_2}^*(a) &= 0,1735 + 8,8897 \times 10^{-4} a - 1,9729 \times 10^{-7} a^2. \end{aligned} \quad (7)$$

При численном решении уравнений математической модели [4] режим стационарного периодического процесса считается достигнутым, если выполняется условие [18, 25]

$$\left| c_{O_2}^{out}(n) - c_{O_2}^{out}(n-1) \right| \leq 10^{-3}, \quad n = 5, 6, 7, \dots, \quad (8)$$

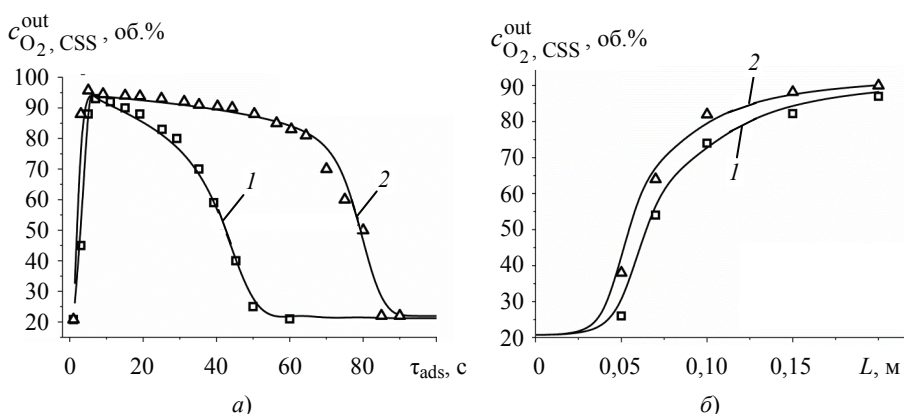
где  $c_{O_2}^{out}(n)$  – объемная концентрация продуктового кислорода на выходе из адсорбера в  $n$ -м цикле.

Число циклов, необходимых для наступления режима стационарного периодического процесса, обычно составляет  $\sim 10 - 15$  для процессов разделения воздуха (в отдельных случаях число циклов может достигать нескольких десятков). На производительных рабочих станциях время достижения режима для медицинских концентраторов кислорода составляет  $\sim 1 - 2$  мин, промышленных установок –  $\sim 10$  мин.

С целью проверки адекватности математической модели с найденными коэффициентами массоотдачи и массопроводности адсорбтива в пористой среде адсорбента на экспериментальном стенде аппаратно-программного комплекса получали экспериментальные зависимости изменения концентрации кислорода  $c_{O_2, CSS}^{out}$  (англ. Cyclic Steady State (CSS)) на выходе установки КБА в режиме стационарного периодического процесса от продолжительности стадии адсорбции  $\tau_{ads}$  и высоты  $L$  слоя адсорбента при  $T_g = 293$  К,  $d_{gr} = 2$  мм (рис. 3).

Среднеквадратическая ошибка рассогласования  $\delta_{mm}$  экспериментальных и расчетных данных для процесса газоразделения воздуха составила 5,87 %, что позволяет использовать математическую модель с определенными параметрами для технологического расчета, оптимизации циклических режимов и проектирования установок КБА для разделения воздуха.





**Рис. 3. Зависимости концентрации  $c_{O_2, CSS}^{out}$  продуктового кислорода от продолжительности стадии адсорбции  $\tau_{ads}$  (а) и высоты слоя адсорбента  $L$  в установке КБА с гранулированным цеолитовым адсорбентом NaX (б): 1 –  $P = 2 \times 10^5$  Па; 2 –  $P = 6 \times 10^5$  Па;  $\Delta$ ,  $\square$  – эксперимент; — расчет по модели**

### Заключение

Установлено, что при обогащении воздуха кислородом по способу КБА на скорость процессов адсорбции и десорбции адсорбтива (кислорода, азота) оказывает влияние как внутреннее, так и внешнее диффузионные сопротивления. Коэффициенты массопроводности определяются в зависимости от массосодержания адсорбтива методом, не требующим реализации внутридиффузионного кинетического режима, что существенно упрощает эксперимент.

Определены коэффициенты массоотдачи и массопроводности (диффузии) циклического технологического процесса адсорбционного обогащения воздуха кислородом по экспериментально полученным кривым кинетики, которые используются в кинетических расчетах и численном исследовании свойств и режимов циклического процесса адсорбционного разделения атмосферного воздуха. Доказана адекватность математической модели с найденными коэффициентами массоотдачи и массопроводности.

Новый метод определения коэффициентов массоотдачи и массопроводности процессов в системах с твердой фазой из кинетических кривых, предложенный С. П. Рудобаштой, может быть успешно использован для параметрической идентификации математических моделей технологических процессов разделения многокомпонентных газовых смесей по способу КБА.

### Список литературы

1. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость : учеб. пособие / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 124 с.
2. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
3. Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – VCH Publishers, Inc, 1994. – 352 p.
4. Оптимальное проектирование короткоцикловых адсорбционных установок для концентрирования кислорода / Е. И. Акулинин, О. О. Голубятников, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // Известия Санкт-Петербургского гос. технологического института (техн. ун-та). – 2017. – № 41 (67). – С. 119 – 127.

5. Suzuki, M. Adsorption Engineering / M. Suzuki. – Tokyo : Kodansha, 1990. – 278 p.
6. Аэров, М. Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем / М. Э. Аэров, О. М. Тодес. – Л. : Химия, 1968. – 510 с.
7. Optimization of Hydrogen Purification Performance of Layered Bed Pressure Swing Adsorption / C. Li, J. Xiao, B. Pierre [et al.] // Wuhan Ligong Daxue Xuebao (Jiaotong Kexue Yu Gongcheng Ban). – 2020. – Vol. 44, No. 4. – P. 753 – 759.
8. Pressure-Swing-Adsorption of Gaseous Mixture in Isotropic Porous Medium: Numerical Sensitivity Analysis in CFD / R. Gautier, T. Dbouk, J. L. Harion [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2018. – Vol. 129. – P. 314 – 326.
9. Computational Fluid Dynamics Modeling in a Fixed Adsorbent Layer During Separation of Gas Mixtures / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1153, No. 1. – P. 012004.
10. Тимофеев, Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 252 с.
11. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праустниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.
12. Rudobashta, S. P. Heat and Mass Transfer in a Fixed Annular Granular Bed / S. P. Rudobashta, V. M. Dmitriev, E. M. Kartashov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 36, No. 5. – P. 414 – 418. doi: 10.1023/A:1020609408827
13. Rudobashta, S. P. Calculation of the Kinetics of Drying Disperse Materials on the Basis of Analytical Methods / S. P. Rudobashta // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2010. – Vol. 83, No. 4. – P. 753 – 763.
14. Рудобашта, С. П. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева // Изв. высш. учеб. заведений. Технология текстильной промышленности. – 2015. – № 6 (360). – С. 175 – 180.
15. Ackley, M. W. Medical Oxygen Concentrators: a Review of Progress in Air Separation Technology / M. W. Ackley // Adsorption. – 2019. – Vol. 25. – P. 1437 – 1474.
16. Designing a Commercial Scale Pressure Swing Adsorber for Hydrogen Purification / M. Asgari, H. Anisi, H. Mohammadi, S. Sadighi // Petroleum and Coal. – 2014. – Vol. 56, No. 5. – P. 552 – 561.
17. Simulation and Analysis of Vacuum Pressure Swing Adsorption Using the Differential Quadrature Method / M. A. Makarem, M. Mofarahi, B. Jafarian, Ch.-Ha Lee // Computers & Chemical Engineering. – 2019. – Vol. 121, No. 5. – P. 483 – 496.
18. Ogawa, K. Numerical Analysis of O<sub>2</sub> Concentration, Gas-Zeolite Temperatures in Two Zeolite Columns for an Oxygen Concentrator / K. Ogawa, Y. Inagaki, A. Ohno // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – Vol. 129. – P. 238 – 254.
19. H<sub>2</sub> Purification by Pressure Swing Adsorption Using CuBTC / B. Silva, I. Solomon, A. M. Ribeiro [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 118. – P. 744 – 756.
20. Biegler, L. Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems / L. Biegler, L. Jiang, V. Fox // Separation and Purification Reviews. – 2004. – Vol. 33, No. 1. – P. 1 – 39.

21. Synergistic Material and Process Development: Application of a Metal-Organic Framework, Cu-TDPAT, in Single-Cycle Hydrogen Purification and CO<sub>2</sub> Capture from Synthesis Gas / M. Asgari, A. Streb, M. W. Van der Spek [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 414. – P. 128778.

22. Моделирование процесса обогащения воздуха кислородом путем поглощения азота в установке короткоциклового адсорбции / Е. И. Акулинин, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Е. Н. Туголуков // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2012. – Т. 18, № 1. – С. 182 – 196.

23. Software and Hardware Appliance for Research, Modelling and Optimisation of Cyclic Processes of Gas Mixture Separation / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, S. I. Dvoretzky, D. S. Dvoretzky // *Energy and Clean Technologies : Proceedings of the 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 02 – 08 July, 2018, Albena, Bulgaria*. – Sofia, 2018. – P. 599 – 606. doi: 10.5593/sgem2018/4.2/S19.077

24. Modelling and Simulation of Two-Bed PSA Process for Separating H<sub>2</sub> from Methane Steam Reforming / H. Li, Z. Liao, J. Sun [et al.] // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 27 (8). – P. 1870 – 1878.

25. Parametric Studies and Simulation of PSA Process for Oxygen Production from Air / A. K. Beeyani, K. Singh, R. K. Vyas [et al.] // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2010. – Vol. 12, No. 2. – P. 18 – 28.

26. Jiang, L. Simulation and Optimal Design of Multiple-Bed Pressure Swing Adsorption Systems / L. Jiang, V. G. Fox, L. T. Biegler // *AIChE Journal*. – 2004. – Vol. 50, No. 11. – P. 2904 – 2917.

---

## The Experimental Study of the Kinetics of the Cyclic Adsorption Process of Air Enrichment with Oxygen

E. I. Akulinin, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky

*Department of Technologies and Equipment for Food and Chemical Industries,  
topt@topt.tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia*

**Keywords:** model adequacy; adsorptive separation; nitrogen; gas mixture; kinetic coefficients; oxygen; mass transfer; mass conductivity; “adsorption - desorption” cycle mechanism; parametric identification of coefficients; porous medium of the adsorbent.

**Abstract:** For mass transfer cyclic processes in the “adsorptive - porous adsorbent” system when air is enriched with oxygen by the method of short-cycle heatless adsorption, a new method has been implemented for determining the coefficients of mass transfer and mass conductivity of processes in systems with a solid phase from kinetic curves. It has been experimentally proved that during the adsorption separation of atmospheric air, the rate of cyclic “adsorption - desorption” processes can be limited by both internal and external diffusion resistance. The mass conductivity coefficients are determined depending on the mass content of the distributed adsorptive (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) by a method that does not require the implementation of the intradiffusion kinetic regime. The analysis of the kinetics of the process of air enrichment with oxygen is carried out; the coefficients of mass transfer and mass conductivity, which can be used in kinetic calculations and numerical study of the properties and modes of the cyclic adsorption process of atmospheric air separation and oxygen concentration, are determined.

## References

1. Dubinin M.M. *Adsorbtsiya i poristost': uchebnoye posobiye* [Adsorption and porosity: a tutorial], Moscow: Izdatel'stvo VAKHZ, 1972, 124 p. (In Russ.)
2. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Basics of adsorption technology], Moscow: Khimiya, 1984, 592 p. (In Russ.)
3. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, Inc, 1994, 352 p.
4. Akulinin Ye.I., Golubyatnikov O.O., Dvoret'skiy D.S., Dvoret'skiy S.I. [Optimal design of short-cycle adsorption plants for oxygen concentration], *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2017, no. 41 (67), pp. 119-127. (In Russ., abstract in Eng.)
5. Suzuki M. *Adsorption Engineering*, Tokyo: Kodansha, 1990, 278 p.
6. Aerov M.E., Todes O.M. *Gidravlicheskiye i teplovyie osnovy raboty apparatov so statsionarnym i kipyashchim zernistym sloyem* [Hydraulic and thermal foundations of the operation of devices with a stationary and boiling granular layer], Leningrad: Khimiya, 1968, 510 p. (In Russ.)
7. Li C., Xiao J., Pierre B. [et al.] Optimization of Hydrogen Purification Performance of Layered Bed Pressure Swing Adsorption, *Wuhan Ligong Daxue Xuebao (Jiaotong Kexue Yu Gongcheng Ban)*, 2020, vol. 44, no. 4, pp. 753-759.
8. Gautier R., Dbouk T., Harion J.L., Hamon L., Pré P. Pressure-Swing-Adsorption of Gaseous Mixture in Isotropic Porous Medium: Numerical Sensitivity Analysis in CFD, *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, vol. 129, pp. 314-326.
9. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoret'skiy D.S., Dvoret'skiy S.I. Computational Fluid Dynamics Modeling in a Fixed Adsorbent Layer During Separation of Gas Mixtures, *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1153, no. 1, p. 012004.
10. Timofeyev D.P. *Kinetika adsorbtsii* [Kinetics of adsorption], Moscow: Izdatel'stvo AN SSSR, 1963, 252 p. (In Russ.)
11. Rid R., Praustnits Dzh., Shervud T., Sokolov B.I. [Ed.] *Svoystva gazov i zhidkostey* [Properties of gases and liquids], Leningrad: Khimiya, 1982, 592 p. (In Russ.)
12. Rudobashta S.P., Dmitriev V.M., Kartashov E.M. Heat and Mass Transfer in a Fixed Annular Granular Bed, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2002, vol. 36, no. 5, pp. 414-418, doi: 10.1023/A:1020609408827
13. Rudobashta S.P. Calculation of the Kinetics of Drying Disperse Materials on the Basis of Analytical Methods, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2010, vol. 83, no. 4, pp. 753-763.
14. Rudobashta S.P., Kosheleva M.K. [Determination of coefficients of mass transfer and mass conductivity from kinetic curves], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti* [News of higher educational institutions. Textile industry technology], 2015, no. 6 (360), pp. 175-180. (In Russ., abstract in Eng.)
15. Ackley M.W. Medical Oxygen Concentrators: a Review of Progress in Air Separation Technology, *Adsorption*, 2019, vol. 25, pp. 1437-1474.
16. Asgari M., Anisi H., Mohammadi H., Sadighi S. Designing a Commercial Scale Pressure Swing Adsorber for Hydrogen Purification, *Petroleum and Coal*, 2014, vol. 56, no. 5, pp. 552-561.
17. Makarem M.A., Mofarahi M., Jafarian B., Lee Ch.-Ha Simulation and Analysis of Vacuum Pressure Swing Adsorption Using the Differential Quadrature Method, *Computers & Chemical Engineering*, 2019, vol. 121, no. 5, pp. 483-496.

18. Ogawa K., Inagaki Y., Ohno A. Numerical Analysis of O<sub>2</sub> Concentration, Gas-Zeolite Temperatures in Two Zeolite Columns for an Oxygen Concentrator, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, vol. 129, pp. 238-254.
19. Silva B., Solomon I., Ribeiro A.M. [et al.] H<sub>2</sub> Purification by Pressure Swing Adsorption Using CuBTC, *Separation and Purification Technology*, 2013, vol. 118, pp. 744-756.
20. Biegler L., Jiang L., Fox V. Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems, *Separation and Purification Reviews*, 2004, vol. 33, no. 1, pp. 1-39.
21. Asgari M., Streb A., Van der Spek M.W., Queen W., Mazzotti M. Synergistic Material and Process Development: Application of a Metal-Organic Framework, Cu-TDPAT, in Single-Cycle Hydrogen Purification and CO<sub>2</sub> Capture from Synthesis Gas, *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 414, p. 128778.
22. Akulinin Ye.I., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I., Tugolukov Ye.N. [Simulation of the process of air enrichment with oxygen by nitrogen absorption in a pressure swing adsorption unit], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 1, pp. 182-196. (In Russ., abstract in Eng.)
23. Akulinin E.I., Golubyatnikov O.O., Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S. *Energy and Clean Technologies*, Proceedings of the 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 02 - 08 July, 2018, Albena, Bulgaria, Sofia, 2018, pp. 599-606, doi: 10.5593/sgem2018/4.2/S19.077
24. Li H., Liao Z., Sun J. [et al.] Modelling and Simulation of Two-Bed PSA Process for Separating H<sub>2</sub> from Methane Steam Reforming, *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, vol. 27 (8), pp. 1870-1878.
25. Beeyani A.K., Singh K., Vyas R.K., Kumar Sh., Kumar S. Parametric Studies and Simulation of PSA Process for Oxygen Production from Air, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2010, vol. 12, no. 2, pp. 18-28.
26. Jiang L., Fox V.G., Biegler L.T. Simulation and Optimal Design of Multiple-Bed Pressure Swing Adsorption Systems, *AIChE Journal*, 2004, vol. 50, no. 11, pp. 2904-2917.

---

### Experimentelle Untersuchung der Kinetik zyklischer Adsorptionsverfahren der Luftanreicherung mit Sauerstoff

**Zusammenfassung:** Für Stoffaustauschkreisprozesse im System "Adsorptiv - poröses Medium des Adsorbers" bei der Anreicherung von Luft mit Sauerstoff nach dem Verfahren der kurzzyklischen wärmelosen Adsorption ist ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten und Massenleitfähigkeit in Systemen mit einer Festphase aus kinetischen Kurven implementiert. Es ist experimentell nachgewiesen, dass bei der Adsorptionstrennung atmosphärischer Luft die Geschwindigkeit der Kreisprozesse "Adsorption - Desorption" sowohl durch den inneren als auch den äußeren Diffusionswiderstand begrenzt werden kann. Massenleitfähigkeitskoeffizienten werden abhängig vom Massengehalt des verteilten Adsorptivs (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) durch das Verfahren bestimmt, das die Implementierung des kinetischen Intradiffusionsregimes nicht erfordert. Die Analyse der Kinetik des technologischen Prozesses der Luftanreicherung mit Sauerstoff ist durchgeführt. Es sind die Koeffizienten des Stoffübergangs und der Massenleitfähigkeit bestimmt, die in kinetischen Berechnungen und numerischen Untersuchungen der Eigenschaften und Modi des zyklischen Adsorptionsprozesses der atmosphärischen Luftzerlegung und Sauerstoffkonzentration verwendet werden können.

## Étude expérimentale de la cinétique du processus d'adsorption cyclique de l'enrichissement de l'air en oxygène

**Résumé:** Pour le transfert de masse des processus cycliques dans le système “produit adsorbé - milieu poreux de l'adsorbant” lors de l'enrichissement de l'air en oxygène par le procédé de d'adsorption courte sans chauffage, est mise en œuvre une nouvelle méthode de la détermination des coefficients de transfert de masse et de conductivité de masse des processus dans les systèmes avec une phase solide de courbes cinétiques. Est prouvé expérimentalement que lors de la séparation par adsorption de l'air atmosphérique, la vitesse des processus cycliques “adsorption - désorption” est limitée par les résistances de diffusion internes et celles externes. Les coefficients de conductivité sont déterminés en fonction de la teneur en masse de l'adsorbant distribué ( $O_2$ ,  $N_2$ ), par la méthode qui ne nécessite pas la mise en œuvre du régime cinétique intra-diffusion. Est effectuée une analyse de la cinétique des processus de l'enrichissement de l'air en oxygène; sont identifiés les facteurs de transfert de masse et de conductivité de masse qui peuvent être utilisées dans des calculs cinétiques et dans l'étude des propriétés et des modes du processus de la séparation de l'air et de la concentration de l'oxygène.

---

**Авторы:** *Акулинин Евгений Игоревич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Дворецкий Дмитрий Станиславович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологии и оборудование пищевых и химических производств»; *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии и оборудование пищевых и химических производств», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технологическая безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.