

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ АКТИВНЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И ЦЕОЛИТОМ NaX

А.С. Сергунин<sup>1</sup>, С.И. Симаненков<sup>2</sup>, Н.Ц. Гатапова<sup>1</sup>

*Кафедра «Технологические процессы и аппараты»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1); kvidep@cen.tstu.ru;  
ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (2)*

**Ключевые слова и фразы:** короткоцикловая безнагревная адсорбция Pressure Swing Adsorption; коэффициент массопередачи; осушка воздуха; теплота адсорбции.

**Аннотация:** Описаны созданные адсорбционная и десорбционная установки. Приведены и проанализированы результаты экспериментов по изучению динамики адсорбции и десорбции паров воды активным оксидом алюминия и цеолитом NaX различного фракционного состава. Получены коэффициенты массопередачи.

---

Адсорбционные процессы очистки, разделения и сепарации газов разносторонни. В настоящее время широко используется и разрабатывается метод PSA (*Pressure Swing Adsorption*, или по-русски – короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА)) [1]. Главная отличительная особенность этого метода заключается в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же входной температуре, но парциальное давление адсорбируемых компонентов при адсорбции больше, чем при десорбции.

Удаление паров воды и других относительно легко адсорбируемых компонентов воздуха важно в первую очередь для систем жизнеобеспечения. Глубокая осушка воздуха (до 1 ppm H<sub>2</sub>O) в системах КБА в настоящее время производится цеолитами NaX, NaA, CaA и активным оксидом алюминия [2]. Равновесная изотерма адсорбции водяного пара на оксиде алюминия имеет меньшую крутизну, чем соответствующая изотерма для цеолитов, поэтому при одинаковых условиях в режиме КБА степень регенерации активной окиси алюминия оказывается выше, чем у цеолитов.

С точки зрения термодинамики при фиксированном давлении адсорбируемого компонента, чем выше теплота его адсорбции, тем большее количество можно извлечь из газовой фазы. Однако в силу экзотермичности адсорбции и, соответственно, эндотермичности десорбции, увеличение теплоты адсорбции  $Q$  приводит к необходимости подвода эквивалентного количества тепла на стадии регенерации. Соответственно появляются две основные проблемы: во-первых, увеличивается энергоемкость процесса, во-вторых, замедляется процесс регенерации. Один из источников замедления – низкая теплопроводность обычных адсорбентов. Второй

связан с зависимостью времени пребывания молекул в адсорбированном состоянии от теплоты адсорбции. Это время можно оценить из простого соотношения [3]

$$\tau \approx \tau_0 \exp(Q/RT), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – характерное время колебаний в молекулах.

Таким образом, для адсорбентов с разной теплотой адсорбции  $Q_1$  и  $Q_2$  одного и того же компонента газовой смеси отношение времен регенерации составит  $\tau_1/\tau_2 = \exp((Q_1 - Q_2)/RT)$ . Следовательно, несмотря на то что увеличение теплоты адсорбции позволяет повысить степень разделения компонентов газовых смесей, такое увеличение приводит к существенному замедлению процесса разделения.

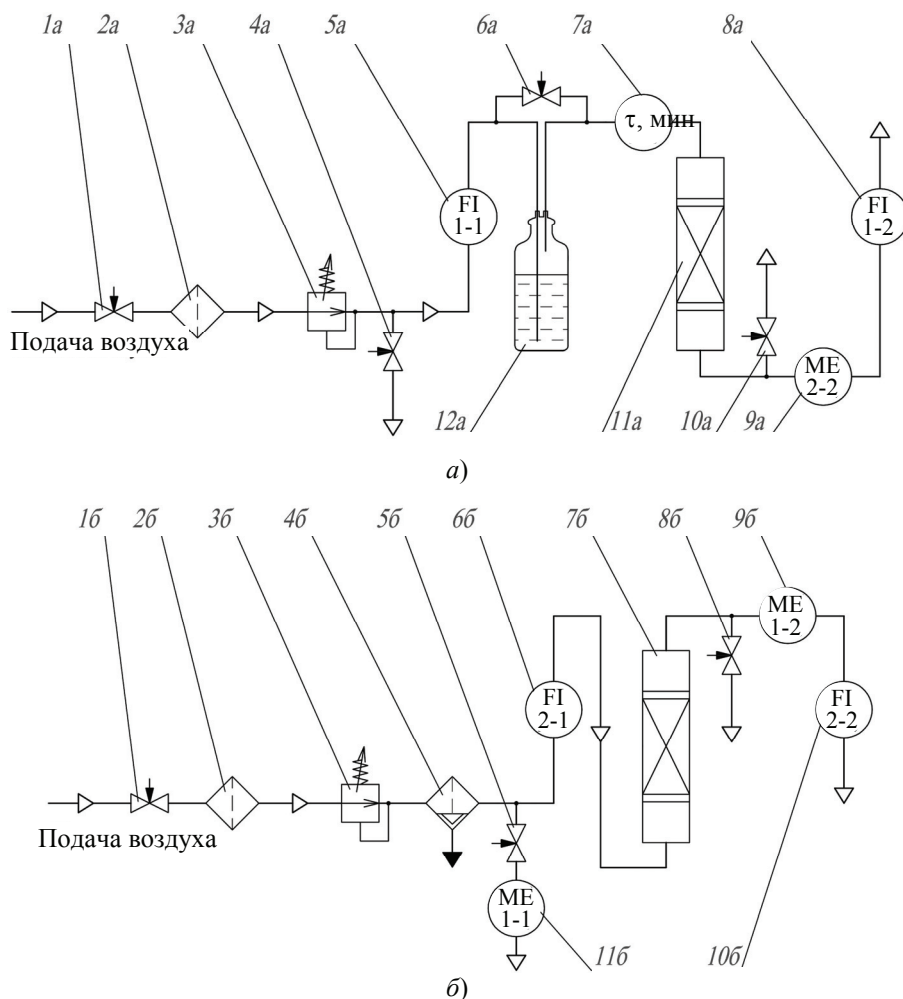
Короткоцикловая безнагревная адсорбция основана на использовании адсорбентов с небольшой теплотой адсорбции по отношению к разделяемым компонентам газовых смесей. Теплота адсорбции воды для активного оксида алюминия составляет 12...14 ккал/моль, а для цеолита NaX – 18 ккал/моль при адсорбции 0,5...3 ммоль воды на 1 г сорбента (0,9...5,4 % масс.) [4]. Для процессов осушки рекомендуется использовать сорбенты с теплотой адсорбции паров воды не более 14 ккал/моль, что обеспечивает высокую динамику десорбции [4]. Поэтому активный оксид алюминия в свете вышеописанной теории предпочтительнее цеолита NaX.

Активный оксид алюминия также обладает рядом других преимуществ, чрезвычайно важных в процессах КБА. Высокая активность оксида алюминия при взаимодействии с полярными адсорбтивами (прежде всего, парами воды) обеспечивает глубокую осушку газов до точки росы  $-60$  °С и ниже [5]. Важной положительной способностью оксида алюминия является его водостойкость. Именно этот показатель часто определяет выбор оксида алюминия в качестве адсорбента для осушки и переработки сред, в которых присутствует капельная влага. Ввиду амфотерного характера оксида алюминия его принципиальным достоинством является способность эффективно очищать воздух от кислых газов ( $\text{CO}_2$ , азотистых, сернистых соединений), являющихся ядами для цеолитов [5]. Важное значение имеет тот факт, что гранулы окиси алюминия более прочные, чем большинство других осушителей, не дробятся и не истираются в довольно жестких эксплуатационных условиях процесса КБА. Действительно, при условии, что подаваемый воздух не содержит вредных примесей, системы КБА, использующие активный оксид алюминия в качестве осушителя, могут осуществлять эффективное разделение в течение многих лет. Имеются данные о непрерывной эксплуатации таких систем без замены сорбента свыше 20 лет [2].

Широкое применение синтетических цеолитов и оксида алюминия для очистки и осушки газов и паров требует использования инженерных расчетов сорбционных процессов. В большинстве случаев расчет сорбционных процессов использует экспериментальные зависимости между временем защитного действия или количеством поглощенного вещества и длиной слоя, удельной скоростью потока, зернением сорбента, температурой.

В данной работе исследуется динамика адсорбции и десорбции паров воды для оксида алюминия микросферического АОК-63-11 и цеолита NaX различного фракционного состава: в гранулах диаметром  $\sim 0,5$  мм;  $\sim 0,7$  мм;  $\sim 1$  мм.

Исследование динамики адсорбции проводится на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1, а. Для эксперимента с помощью мерного цилиндра отбирается 25 см<sup>3</sup> прокаленного сорбента, который затем засыпается в динамическую трубку (внутренний диаметр 25 мм, длина 200 мм). Далее адсорбер взвешивается и подсоединяется к установке.



**Рис. 1. Принципиальные схемы адсорбционной (а) и десорбционной (б) установок:**  
 1а, 4а, 6а, 10а, 1б, 5б, 8б – вентиль регулирующий; 2а, 2б – фильтр; 3а, 3б – стабилизатор давления; 4б – осушитель; 5а, 8а, 6б, 10б – ротаметры; 7а – психрометр;  
 9а, 9б, 11б – портативный измеритель влажности газов ИВГ-1;  
 11а, 7б – динамическая трубка; 12а – склянка Дрекслея

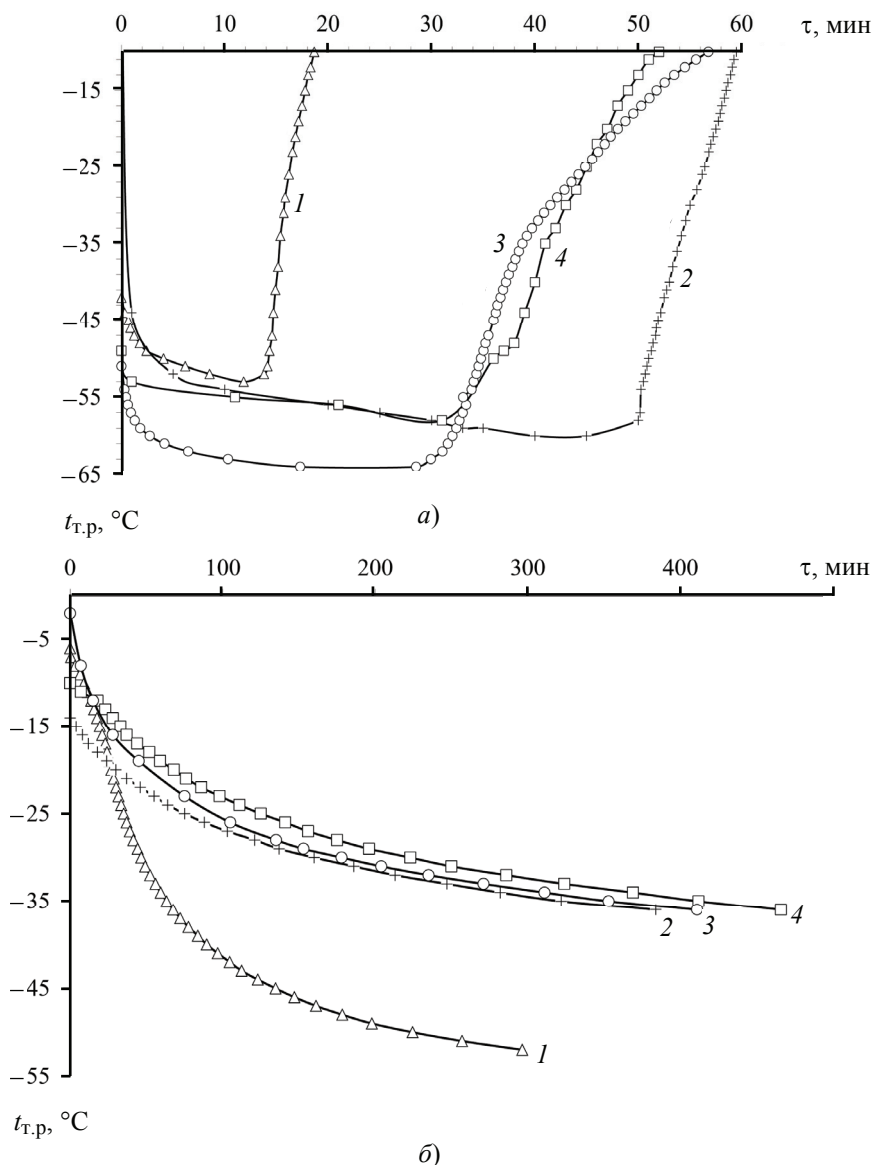
Воздух при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  из сети подается в склянку Дрекслея 12а, на 75 % объема заполненную дистиллированной водой. Степень барботажа регулируется вентилем 6а. Концентрация водяных паров в воздухе устанавливается в пределах от 13 до  $15 \text{ г/м}^3$ . Далее увлажненный воздух направляется через психрометр 7а в динамическую трубку 11а. Расход паровоздушной смеси 5 л/мин ( $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ ) в системе устанавливается с помощью вентиля 1а, 4а и ротаметра 5а. С момента поступления воздуха в динамическую трубку фиксируется время начала испытания и значения температуры точки росы по прибору ИВГ-1 9а. При достижении температуры точки росы выше  $-10^\circ\text{C}$  испытания прекращаются. Динамическая трубка отсоединяется от установки, определяется ее масса.

Исследование динамики десорбции проводится на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1, б. Динамическая трубка с увлажненным сорбентом после стадии адсорбции монтируется на установку.

Воздух из сети при температуре  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  подается на вход осушителя 4б. Вследствие осушки, концентрация паров воды в потоке 11б снижается до

$8,5 \cdot 10^{-3} \dots 11 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3$ . Далее воздух подается в динамическую трубку 7б противотоком (от выходного отверстия к входному). Расход устанавливается с помощью вентилей 1б, 5б и ротаметра 6б на  $\sim 20\%$  больше, чем при адсорбции, и составляет 6 л/мин ( $10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$ ). С момента поступления воздуха в динамическую трубку фиксируется время начала испытания и концентрация паров воды на выходе по прибору ИВГ-1 9б. При достижении постоянной влажности на выходе испытания прекращаются. Динамическая трубка отсоединяется от установки и определяется ее масса.

Все опыты проводятся с каждым видом поглотителя отдельно. За результат принимается среднее арифметическое значение трех экспериментов. Далее для всех испытываемых сорбентов строится графическая зависимость  $t_{т.п} = f(\tau)$  (рис. 2).



**Рис. 2. Экспериментальные кривые адсорбции (а) и десорбции (б) паров воды для активного оксида алюминия и цеолита NaX различного фракционного состава: 1 – АОК-63-11; 2 – NaX 0,5 мм; 3 – NaX 0,7 мм; 4 – NaX 1 мм**

Динамика адсорбции водяных паров на активном оксиде алюминия и синтетических цеолитах в диапазоне относительных концентраций за слоем  $0,05 \leq \sigma \leq 0,75$  удовлетворительно описывается уравнением [6]

$$\tau = \frac{a_0 \Delta L}{C_0 w} - \frac{1}{K} \left[ \ln \left( \frac{1-\sigma}{\sigma} \right) - \frac{\sigma}{1-\sigma} + 1 \right], \quad (2)$$

где  $a_0$  – предельная емкость сорбента в данных условиях, мг/г;  $\Delta$  – гравиметрическая плотность сорбента, г/см<sup>3</sup>;  $L$  – длина слоя сорбента, см;  $C_0$  – исходная концентрация адсорбтива, мг/л;  $w$  – удельная скорость потока, л/мин·см<sup>2</sup>;  $K$  – коэффициент массопередачи по парам воды, мин<sup>-1</sup>;  $\sigma = \frac{C}{C_0} = \frac{a}{a_0}$  – условие стационарного режима,  $C$  – концентрация адсорбтива за слоем в момент времени  $\tau$ .

Значение динамической емкости рассчитывается из уравнения (2), когда относительная концентрация за слоем  $\sigma = 0,5$ , и уравнение (2) принимает вид

$$\tau_{0,5} = \frac{a_0 \Delta L}{C_0 w}, \quad (3)$$

отсюда

$$a_0 = \frac{C_0 w}{\Delta L} \tau_{0,5}. \quad (4)$$

На рисунке 3,  $a$  выходные кривые сорбции представлены в координатах  $\left[ \ln \left( \frac{1-\sigma}{\sigma} \right) - \frac{\sigma}{1-\sigma} + 1 \right] - \tau$  уравнения (2). Из тангенса угла наклона прямой в этой системе координат определяется величина коэффициента массопередачи  $K$ :  $K(\text{АОК-63-11}) = 1,2539 \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 0,7 \text{ мм}) = 0,2504 \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 1 \text{ мм}) = 0,3658 \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 0,5 \text{ мм}) = 0,511 \text{ мин}^{-1}$ .

Из рисунке 3,  $a$  при относительной концентрации адсорбтива за слоем  $\sigma = C/C_0 = 0,5$  находим величину  $\tau_{0,5}$  для всех рассматриваемых адсорбентов:

$$\tau_{0,5}(\text{АОК-63-11}) = 24,893/1,2539 = 19,85 \text{ мин};$$

$$\tau_{0,5}(\text{NaX } 0,7 \text{ мм}) = 15,307/0,2504 = 61,13 \text{ мин};$$

$$\tau_{0,5}(\text{NaX } 1 \text{ мм}) = 20,523/0,3658 = 56,1 \text{ мин};$$

$$\tau_{0,5}(\text{NaX } 0,5 \text{ мм}) = 33,088/0,511 = 64,75 \text{ мин}.$$

Значение динамической емкости по парам воды рассчитывается согласно уравнению (4):

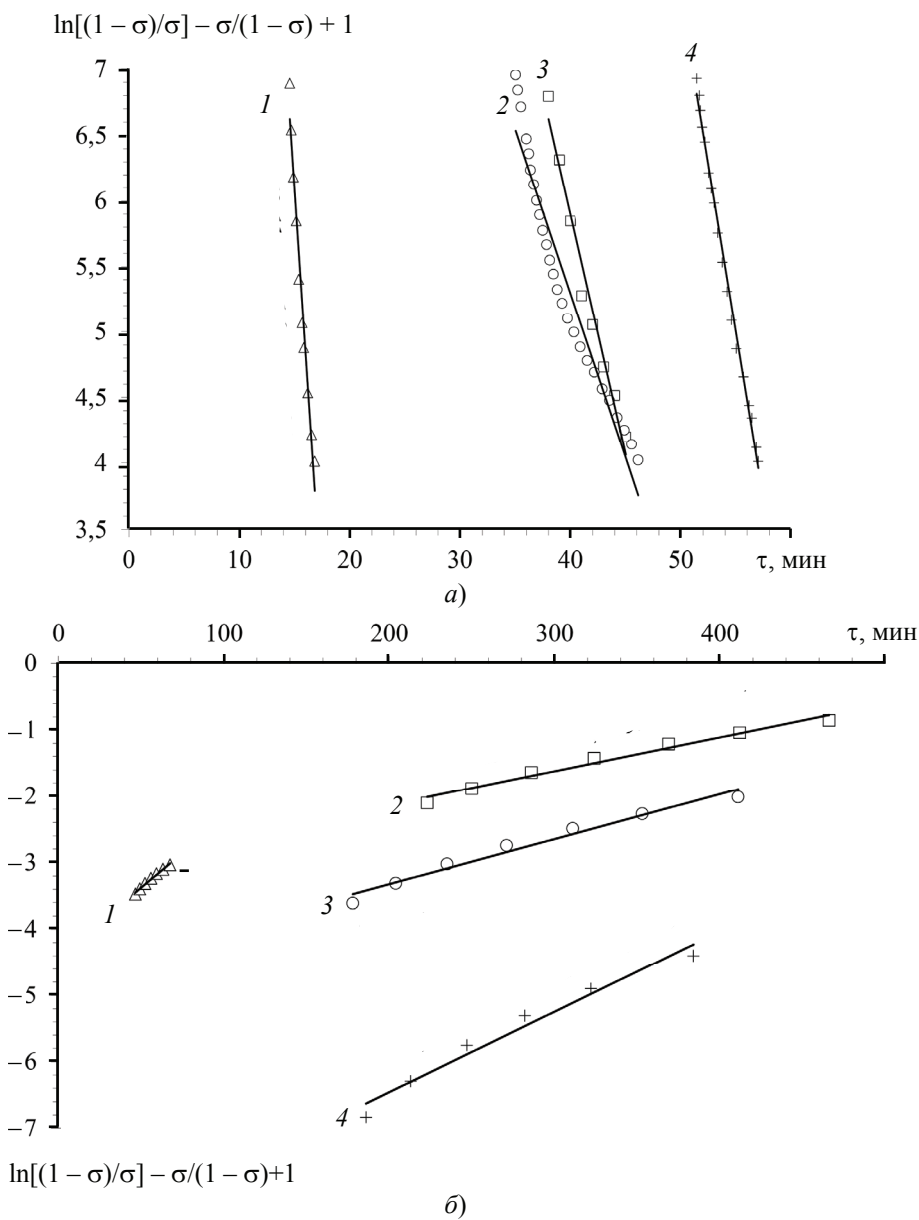
$$a_0(\text{АОК-63-11}) = (15,34 \cdot 1,02 \cdot 19,85)/(0,7576 \cdot 5,1) = 80,4 \text{ мг/г};$$

$$a_0(\text{NaX } 0,7 \text{ мм}) = (12,85 \cdot 1,02 \cdot 61,13)/(0,5936 \cdot 5,1) = 264,7 \text{ мг/г};$$

$$a_0(\text{NaX } 1 \text{ мм}) = (12,33 \cdot 1,02 \cdot 56,1)/(0,628 \cdot 5,1) = 220,3 \text{ мг/г};$$

$$a_0(\text{NaX } 0,5 \text{ мм}) = (14,07 \cdot 1,02 \cdot 64,75)/(0,6976 \cdot 5,1) = 261,2 \text{ мг/г}.$$

Динамика десорбции описывается уравнением (2), его вывод осуществляется аналогично случаю адсорбции. Следовательно, величина коэффициента массопе-



**Рис. 3. Выходные кривые адсорбции (а) и десорбции (б) паров воды в координатах уравнения (2):**

а: 1 – АОК-63-11:  $y = -1,2539x + 24,893$ ; 2 – NaX 0,7 мм:  $y = -0,2504x + 15,307$ ;  
 3 – NaX 1 мм:  $y = -0,3658x + 20,523$ ; 4 – NaX 0,5 мм:  $y = -0,511x + 33,088$ ;  
 б: 1 – АОК-63-11:  $y = 0,0208x - 4,4171$ ; 2 – NaX 1 мм:  $y = 0,0051x - 3,1524$ ;  
 3 – NaX 0,7 мм:  $y = 0,0068x - 4,6752$ ; 4 – NaX 0,5 мм:  $y = 0,0121x - 8,8836$

редачи  $K$  определяется из тангенса угла наклона прямой в системе координат  $\left[ \ln\left(\frac{1-\sigma}{\sigma}\right) - \frac{\sigma}{1-\sigma} + 1 \right] - \tau$ , где  $\sigma = 1 - \frac{b}{a_0}$  – необходимое условие стационарного

режима;  $b$  – количество вещества, десорбированного за время  $\tau$  (рис. 3, б):  $K(\text{АОК-63-11}) = 20,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 0,5 \text{ мм}) = 12,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 0,7 \text{ мм}) = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ;  $K(\text{NaX } 1 \text{ мм}) = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ .

### **Выводы:**

– в системах КБА длительность сорбции и десорбции составляет несколько секунд, поэтому определяющей характеристикой является скорость сорбции и десорбции, а не равновесная емкость поглотителя;

– по результатам исследований в качестве сорбента-осушителя рекомендуется использовать микросферический оксид алюминия (например, АОК-63-11), так как коэффициент массопередачи по парам воды в режиме адсорбции у него в 2,5–5 раз выше, а в режиме десорбции в 2–4 раза выше, чем у цеолита NaX.

### *Список литературы*

1. Математическое моделирование и управление процессом короткоцикловой безнагревной адсорбции / В.Г. Матвейкин [и др.]. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 140 с.

2. Ruthven, D.M. Pressure Swing Adsorption / D.M. Ruthven, S. Farooq, K.S. Knaebel. – New York ; Weinheim ; Cambridge : VCH Publishers, Inc., 1994. – 352 p.

3. Мельгунов, М.С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / М.С. Мельгунов // Промышленный катализ в лекциях / под общ. ред. А.С. Носкова. – М., 2009. – Вып. 8. – С. 62–105.

1. Пат. 7,717,981 В2 США, Int. Cl. B01D 53/02. Performance Stability in Shallow Beds in Pressure Swing Adsorption Systems / Matthew James LaBuda, Timothy Christopher Golden, Roger Dean Whitley, assignee Air Products and Chemicals, Inc. – № 542948 ; заявл. 04.10.2006 ; опубл. 18.05.2010. – 13 с.

5. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.

6. О кинетике и динамике сорбции газов и паров на синтетических цеолитах / В.Б. Фенелонов [и др.] // Цеолиты, их синтез, свойства и применение : материалы 2-го Всесоюзного совещания по цеолитам : сб. докл. / под ред. М.М. Дубинина, Г.Г. Плаченова ; Акад наук СССР. – Л., 1965. – С. 345–349.

---

## **Research into Dynamics of Adsorption and Desorption of Water Vapour by Active Aluminium Oxide and NaX Zeolite**

**A.S. Sergunin<sup>1</sup>, S.I. Simanenkov<sup>2</sup>, N.Ts. Gatapova<sup>1</sup>**

*Department “Technological Processes and Apparatuses”, TSTU (1); kvidep@cen.tstu.ru;  
Joint Stock Company “Corporation “Roskhimzashchita” (2), Tambov*

**Key words and phrases:** air drying; heat of adsorption; mass transfer coefficient; pressure swing adsorption.

**Abstract:** The paper describes adsorption and desorption of the plant. We present and analyze the results of experiments to study the dynamics of adsorption and desorption of water vapor by active alumina and NaX zeolite with various fractional composition. The coefficients of mass transfer have been produced.

## **Untersuchung der Dynamik der Adsorption und der Desorption der Wasserdämpfe vom aktiven Aluminiumoxid und vom NaX-Zeolith**

**Zusammenfassung:** Es sind die geschaffenen Adsorptions- und Desorptionsanlagen beschrieben. Es sind die Ergebnisse der Experimente im Erlernen der Dynamik der Adsorption und der Desorption der Wasserdämpfe vom aktiven Aluminiumoxid und vom NaX-Zeolith der verschiedenen Fraktionszusammensetzung angeführt und analysiert. Es sind die Koeffiziente der Massenübertragung erhalten.

---

## **Etude de la dynamique de l'absorption et de la désorption des vapeurs d'eau par l'oxyde actif de l'aluminium et le zéolithe NaX**

**Résumé:** Sont décrites les installations de l'absorption et de la désorption. Sont cités et analysés les résultats des expériences de l'étude de la dynamique de l'absorption et de la désorption des vapeurs d'eau par l'oxyde actif de l'aluminium et le zéolithe NaX de différente composition fractionnelle. Sont obtenus les coefficients du transfert de masse.

---

**Авторы:** *Сергунин Александр Сергеевич* – аспирант кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Симаненков Станислав Ильич* – кандидат технических наук, научный консультант ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Дворецкий Станислав Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», проректор по научно-инновационной деятельности, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---