

УДК 541.183+66.071.7

## ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ И ПОТЕРЬ ЭКСЕРГИИ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ АДсорбЦИИ С ОСТРЫМ ФРОНТОМ

В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец

*(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: heifets@tech.chem.msu.ru)*

Предложена математическая модель идеальной установки разделения газов по способу короткоциклового адсорбции (ИКЦА) с полной рекуперацией энергии сбрасываемого газа, на основе которой вычислены предельные значения потерь эксергии и коэффициента полезного действия (кпд) процесса разделения газовой смеси. На примере процесса разделения воздуха показано, что в типичной области значений технологических параметров максимальный кпд при выделении чистого кислорода не превышает 0,63, а минимальные потери эксергии находятся в интервале 26–31 Дж/моль.

Адсорбционное разделение газов методом короткоциклового адсорбции (КЦА) успешно применяется в различных химико-технологических процессах: сушка и разделение воздуха, концентрирование водорода из газовых смесей риформинга метана, разделение нормальных углеводородов. Различные аспекты моделирования, практического применения и организации процесса по способу КЦА рассмотрены во многих статьях и обзорах, например, [1–2]. В частности, было установлено, что предварительное повышение давления в адсорбере с использованием продуктового газа непосредственно перед стадией адсорбции существенно повышает эффективность КЦА. Обычно при рассмотрении эффективности КЦА предполагается, что энергия сбрасываемого газа полностью диссипирует без какой-либо рекуперации [3, 4], что не позволяет корректно вычислить предельные значения кпд и потерь эксергии. Более того, в работе [3] производство энтропии  $\sigma$  рассматривается как свободный параметр и без фактического расчета последнего предлагается в качестве эталонного рассматривать КЦА с нулевым производством энтропии.

### Основные особенности ИКЦА

Идеальная короткоциклового адсорбционная установка характеризуется следующими особенностями: 1) рабочий цикл процесса состоит из трех основных стадий: адсорбции, десорбции (путем сброса газа) и повышения давления в адсорбере (путем заполнения адсорбера продуктовым газом до давления подаваемого на вход газа); 2) имеет место полная рекуперация энергии продуктового и сбрасыва-

емого газов; 3) отсутствуют потери эксергии, связанные с фильтрацией газового потока через зернистый слой сорбента и со скачками давления, которые могут возникать в некоторые моменты времени на входе и выходе адсорбера при смене стадий; 4) все протекающие процессы принимаются изотермическими, а газы – идеальными. Принципиальная схема ИКЦА представлена на рис. 1.

В процессах адсорбционного разделения газовых смесей по способу КЦА в течение стадии адсорбции формируются переходные концентрационные области, называемые фронтами [2]. Фронты разделяют исходную газовую смесь и продуктовый газ, при этом менее сорбирующиеся компоненты проникают через фронт. В случае равновесной линейной адсорбции бинарного газа с константами Генри  $k_1 > k_2$  толщину  $\delta$  стационарного фронта можно оценить как

$$\delta/L \approx k_1(k_1 - k_2)^{-1} \cdot (Pe\beta)^{-1}, \quad (1)$$

где  $Pe = v_0 L/E$  – число Пекле,  $v_0$  – скорость газовой смеси на входе в адсорбер,  $L$  – длина слоя адсорбента,  $E$  – продольная дисперсия,  $\beta$  – мольная доля наиболее сильно сорбирующегося компонента (отмечаемого далее всюду индексом 1) во входном потоке. Одним из вариантов реализации КЦА является система с бесконечно тонким (острым) фронтом,  $\delta \ll L$ . Как следует из (1), это условие выполняется при больших числах Пекле или при существенной разнице значений констант Генри. В дальнейшем ограничимся рассмотрением систем с острым фронтом, что позволяет получать продукт с

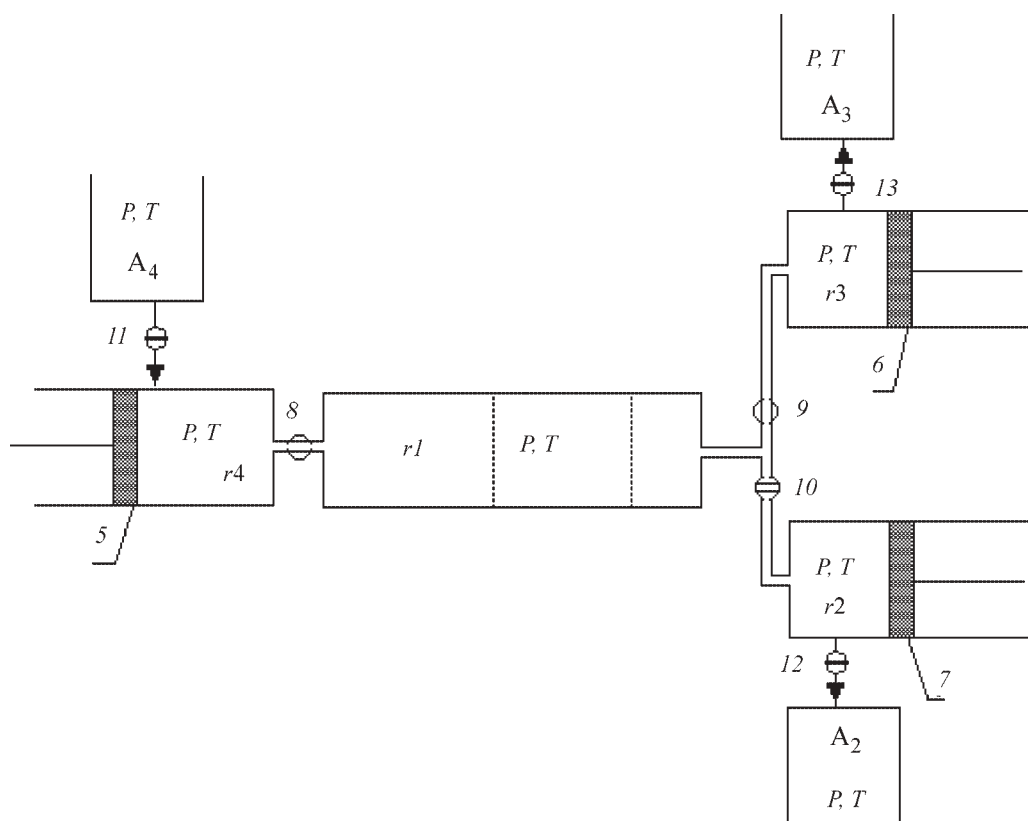


Рис. 1. Принципиальная схема ИКЦА с полной рекуперацией энергии продуктового и сбрасываемого газов:  $r1$  – адсорбер,  $r2$  – резервуар для сбора сбрасываемого газа,  $r3$  – резервуар для сбора продуктового газа,  $r4$  – резервуар с исходной газовой смесью, 5–7 – поршни, 8–13 – клапаны. Температура всюду одинаковая (бесконечно большие газовые объемы обозначены как  $A_2$ ,  $A_3$  и  $A_4$ ; пунктиром показаны положения фронта в два последовательных момента времени на стадии адсорбции)

высокой степенью чистоты. Отсюда следует, что принцип КЦА с острым фронтом предполагает наличие *определенного минимального уровня неравновесности процесса*.

В общем случае адсорбция  $j$ -го компонента в единице объема слоя  $F_j$  зависит от температуры  $T$ , давления  $P$  и от состава газовой смеси,  $F_j = F_j(\beta, 1 - \beta, P, T)$ . Поскольку рассматриваются только изотермические процессы, символ температуры  $T$  в дальнейшем будем опускать и обозначать адсорбцию как  $F_j = F_j(\beta, P)$ . Адсорбцию чистого компонента при давлении  $P$  обозначим как  $F_j^0 = F_j^0(P)$ . Если объем адсорбера  $r1$  равен  $V$ , то полное содержание  $M_{ij}$   $j$ -го компонента в адсорбере можно вычислить как

$$M_{ij} = VF_j. \quad (2)$$

#### Схема ИКЦА

Стадия адсорбции является неравновесной, вдоль слоя адсорбента движется острый фронт адсорбции. Стадии десорбции и повышения давления являются

равновесными. Принципиальная схема ИКЦА представлена на рис. 1. ИКЦА состоит из адсорбера  $r1$  постоянного объема  $V$ , трех снабженных поршнями резервуаров переменного объема: резервуар  $r2$  для сбора сбрасываемого газа, резервуар  $r3$  для сбора продуктового газа и резервуар  $r4$ , в котором находится исходная газовая смесь при температуре  $T$  и давлении  $P$ . ИКЦА может обмениваться газовыми массами посредством переключения клапанов 11–13 с тремя бесконечно большими объемами  $A_i$ , в которых поддерживаются те же температура  $T$  и давление  $P$ :  $A_2$  содержит сбрасываемый газ и может быть подключен к резервуару  $r2$ ,  $A_3$  содержит продуктовый газ и может быть подключен к резервуару  $r3$ ,  $A_4$  содержит исходную газовую смесь и может быть подключен к резервуару  $r4$ . Клапаны 11–13 всегда закрыты за исключением стадии завершения цикла.

Исходная газовая смесь состоит из двух сорбирующихся компонентов, продуктовый газ состоит только из одного слабее сорбирующегося компонента. В начальный момент времени адсорбер  $r1$  заполнен про-

дуктовым газом с параметрами  $P$  и  $T$ , резервуар  $r4$  заполнен фиксированным количеством исходной газовой смеси с параметрами  $P$  и  $T$ . Поршни в резервуарах  $r2$  и  $r3$  находятся в крайнем левом положении, поэтому объемы этих резервуаров в начале цикла равны нулю.

**Стадия адсорбции.** Клапаны 8 и 9 открыты, клапан 10 закрыт. Поскольку величина давления в адсорбере и резервуаре одинакова, никаких газодинамических эффектов при этом не возникнет. Будем передвигать поршень 5 слева направо, создавая постоянный поток газа на входе в адсорбер – *над системой совершается положительная работа*. Одновременно поршень 6 будем передвигать слева направо, согласовывая его движение с движением поршня 5, чтобы поддерживать в резервуаре  $r4$ , адсорбере  $r1$  и резервуаре  $r3$  постоянное давление  $P$ , – *над системой совершается отрицательная работа*. Сумма этих двух работ равна минимальной работе  $W_a$ , совершаемой внешним источником над системой в течение стадии адсорбции при постоянном давлении  $P$ . Следуя описанию стадии адсорбции после несложных математических преобразований, получим выражение для расчета работы внешнего источника на стадии адсорбции  $W_a$

$$W_a = RTV(F_1 + F_2 - F_2^0), \quad (3)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

В продолжение этой стадии адсорбционный фронт, отделяющий продуктовый газ от исходной смеси, передвигается слева направо вдоль слоя адсорбента. После достижения фронтом правого конца адсорбера, т.е. по завершении стадии адсорбции, поршни 5 и 6 остановим, а клапаны 8 и 9 закроем. После окончания стадии адсорбции давление в адсорбере  $r3$  и в сборнике продуктового газа  $r3$  равно  $P$ .

**Стадия десорбции.** Клапаны 8 и 9 закрыты. Поршень 7 в резервуаре находится в крайнем левом положении. Откроем клапан 10 и начнем медленно передвигать слева направо поршень 7. Давление в адсорбере и резервуаре  $r2$  будет уменьшаться, стремясь в пределе к нулю: *над системой совершается отрицательная работа*. После того, как адсорбер будет полностью очищен, т.е. давление в адсорбере и резервуаре  $r2$  опустится практически до нуля, закроем клапан 10. Затем, медленно передвигая поршень 7 в обратном направлении, повысим давление в резервуаре  $r2$  до первоначальной величины: *над системой совершается положитель-*

*ная работа*. Сумма этих двух работ, совершаемых внешним источником в *обратимом* процессе десорбции равна минимальной работе  $W_d$ , совершаемой внешним источником при очистке адсорбера.

Из термодинамики следует [5], что изменение свободной энергии Гиббса при **обратимом** изотермическом изменении системы, когда начальное и конечное состояния системы имеют одинаковые температуру  $T$  и давление  $P$ , можно представить в виде

$$\Delta G_{\Sigma d} = W_d + P \cdot \Delta W_{\Sigma d}, \quad (4)$$

где  $W_d$  – полная работа внешнего источника в процессе изменения состояния системы на стадии десорбции,  $\Delta W_{\Sigma d}$  – изменение объема системы на стадии десорбции. На стадии десорбции объем системы увеличивается на величину газового объема, собранного в резервуаре  $r2$

$$\Delta W_{\Sigma d} = (F_1 + F_2)VRT/P. \quad (5)$$

С другой стороны, изменение свободной энергии Гиббса системы на стадии десорбции  $\Delta G_{\Sigma d}$  можно выразить через изменение свободной энергии адсорбирующихся компонентов  $\Delta G_{ad}$  и изменение свободной энергии адсорбента  $\Delta G_{sd}$  при его переходе от состояния равновесия с исходным газом к чистому адсорбенту, т.е. через их массы и химические потенциалы,

$$\Delta G_{\Sigma d} = \Delta G_{ad} + \Delta G_{sd} \quad (6)$$

Химический потенциал компонента при заданных температуре и давлении зависит от состава смеси. В конце стадии адсорбции адсорбат находится в равновесии с исходным газом: мольная доля первого компонента равна  $\beta$ , мольная доля второго компонента равна  $1-\beta$ . В конце стадии десорбции масса газа в резервуаре  $r2$  совпадает с массой адсорбата в адсорбере в конце стадии адсорбции, поэтому ее состав может быть рассчитан исходя из формулы полного содержания (2): мольные доли компонентов  $\gamma_j$  равны соответственно

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{F_1}{(F_1 + F_2)}, \\ \gamma_2 &= \frac{F_2}{(F_1 + F_2)}. \end{aligned} \quad (7)$$

Воспользовавшись известным из термодинамики выражением для химического потенциала идеального газа

$$\mu_j = \mu_j^0(T, P) + RT \ln x_j,$$

где  $x_j$  – мольная доля компонента  $j$  в газовой фазе, изменение свободной энергии Гиббса системы на стадии десорбции можно представить в виде

$$\Delta G_{\Sigma d} = RTV \left\{ F_1 \ln \frac{\gamma_2}{\beta} + F_2 \ln \frac{\gamma_2}{1-\beta} \right\} + \Delta G_{sd}. \quad (8)$$

Комбинируя выражения (4)–(6) и (8), получаем работу  $W_d$  внешнего источника на стадии десорбции

$$W_d = RTV \cdot [F_1 \cdot \ln(\frac{\gamma_2}{\beta}) + F_2 \cdot \ln(\frac{\gamma_2}{1-\beta})] - RTV(F_1 + F_2) + \Delta G_{sd}. \quad (9)$$

После окончания стадии десорбции давление в адсорбере будет равно нулю, а в резервуаре  $r2$ , где собирается сбросовый газ, давление будет равно  $P$ .

**Стадия повышения давления в адсорбере.** При закрытых клапанах 8, 9 и 10 будем медленно передвигать поршень  $b$  в резервуаре  $r3$  слева направо, понижая тем самым давление в резервуаре  $r3$  в пределе до нуля – *над системой совершается отрицательная работа*. Затем откроем клапан 9 и, медленно передвигая поршень  $b$  в обратном направлении, будем увеличивать давление продуктового газа в адсорбере и резервуаре  $r3$  – *над системой совершается положительная работа*. Сумма этих двух работ, совершаемых внешним источником в **обратимом** процессе заполнения адсорбера продуктовым газом, равна минимальной работе внешнего источника  $W_p$  при заполнении адсорбера продуктовым газом.

Работу  $W_p$  на стадии повышения давления в адсорбере путем заполнения его вторым компонентом можно вычислить следующим образом. Химические потенциалы однокомпонентного газа в адсорбере  $r1$  и резервуаре  $r3$  в конце стадии заполнения равны, поэтому изменение свободной энергии Гиббса на стадии повышения давления  $\Delta G_{\Sigma p}$  совпадает с изменением свободной энергии адсорбента на этой стадии  $\Delta G_{sp}$

$$\Delta G_{\Sigma p} = \Delta G_{sp}. \quad (10)$$

Изменение химического потенциала адсорбента на стадии повышения давления обусловлено переходом слоя от чистого адсорбента к состоянию равновесия со вторым компонентом.

С другой стороны, на стадии повышения давления объем системы уменьшается на величину

$$\Delta V_{\Sigma} = -F_2^0 \cdot VRT. \quad (11)$$

Отсюда и из (10) по аналогии с выражением (4) находим работу, затрачиваемую внешним источником  $W_p$  на стадии повышения давления путем заполнения адсорбера продуктовым газом, она равна

$$W_p = VRT \cdot F_2^0 + \Delta G_{sp}. \quad (12)$$

Стадия повышения давления заканчивается, когда давление продуктового газа в адсорбере и резервуаре  $r3$  достигнет величины  $P$ .

**Завершение цикла.** В конце цикла, передвигая обратимым образом, поршни и используя газовые объемы  $A_p$ , заполним исходным газом резервуар  $r4$  и освободим резервуары  $r2$  и  $r3$ . Цикл завершен, ИКЦА вернулась в исходное состояние. Завершение цикла протекает при постоянных давлении и температуре, алгебраическая сумма масс газов и работа, которыми система обменивается с дополнительными емкостями на этапе завершения цикла, равны нулю. Напомним, что в рассматриваемом цикле отсутствует диссипация энергии продуктового и сбрасываемого газов, что эквивалентно полной рекуперации энергии этих газов.

Полная работа внешнего источника на протяжении цикла  $W_t$  равна сумме работ на всех стадиях. Суммируя уравнения (3), (9) и (12), получим выражение для полной работы  $W_p$ , совершаемой внешним источником над системой за один цикл,

$$W_t = RTV \left[ F_1 \ln \left( \frac{\gamma_1}{\beta} \right) + F_2 \ln \left( \frac{\gamma_2}{1-\beta} \right) \right] + \Delta G_{sd} + \Delta G_{sp}. \quad (13)$$

Изменения сводных энергий Гиббса адсорбента на стадиях десорбции  $\Delta G_{sd}$  и повышения давления  $\Delta G_{sp}$  можно представить как

$$\Delta G_{sd} = G_s^{\oplus}(P, T) - G_s(\beta, P, T), \quad (14)$$

$$\Delta G_{sp} = G_s(0, P, T) - G_s^{\oplus}(P, T), \quad (15)$$

где  $G_s^{\oplus}(P, T)$  – потенциал Гиббса чистого адсорбента,  $G_s(\beta, P, T)$  – потенциал Гиббса адсорбента в равновесии с исходным газом,  $G_s(0, P, T)$  – потенциал Гиббса адсорбента в равновесии со вторым компонентом.

Предположим для простоты, что потенциал Гиббса адсорбента, находящегося в равновесии с бинарным газом состава  $\beta$  при общем давлении газа  $P$  и температуре  $T$ , можно представить линейной комбинацией потенциалов Гиббса адсорбента в равновесии с чистыми компонентами при том же давлении и температуре

$$G_s(\beta, P, T) = \beta \cdot G_s(1, P, T) + (1-\beta)G_s(0, P, T). \quad (16)$$

С учетом (14)–(16) выражение полной работы (12) принимает вид

$$W_t = RTV[F_1 \ln(\frac{\gamma_1}{\beta}) + F_2 \ln(\frac{\gamma_2}{1-\beta})] + \beta[G_s(0, P, T) - G_s(1, P, T)]. \quad (17)$$

Используя обратимый циклический процесс заполнения слоя адсорбента однокомпонентным адсорбтивом, изменение потенциала Гиббса адсорбента при изотермическом переходе от «чистого» адсорбента (т.е. в отсутствии адсорбтива) к адсорбенту в состоянии равновесия с однокомпонентным адсорбтивом при давлении  $P$  можно выразить интегралом от изотермы адсорбции чистого компонента

$$G_s(1, P, T) - G_s^\oplus(P, T) = -RTV \cdot \int_0^P \frac{F_1^0}{p} dp, \\ G_s(0, P, T) - G_s^\oplus(P, T) = -RTV \cdot \int_0^P \frac{F_2^0}{p} dp. \quad (18)$$

Заметим, что А. Майерс называет эти интегралы поверхностным потенциалом [6] или свободной энергией десорбции [7]. Подставляя формулы (18) в (17), получаем выражение для полной работы в цикле

$$W_t = RTV[F_1 \cdot \ln(\frac{\gamma_1}{\beta}) + F_2 \cdot \ln(\frac{\gamma_2}{1-\beta}) + \beta \cdot \int_0^P \frac{F_1^0 - F_2^0}{p} dp]. \quad (19)$$

После завершения цикла все термодинамические потенциалы системы принимают исходные значения. В частности, из неизменности внутренней энергии следует, что теплота  $Q$ , которую система передала внешней среде на протяжении цикла, равна полной работе, совершенной внешним источником над системой за цикл

$$Q = -W_r. \quad (20)$$

### Производство энтропии в цикле ИКЦА

Производство энтропии  $\sigma$  является мерой неравновесности любого процесса [8]. В рассматриваемом случае в зависимости от состава разделяемого газа производство энтропии  $\sigma(\beta)$  в интервале  $0 \leq \beta \leq 1$  монотонно возрастает от нуля до некоторой характерной для данных условий величины. Действительно, в области малых значений  $\beta \ll 1$  на стадии адсорбции происходит вытеснение менее сорбирующегося компонента газовой смесью, состоящей практически из этого же компонента, и производство энтропии  $\sigma \rightarrow 0$ . Напротив, при  $\beta \rightarrow 0$

процесс протекает в максимально неравновесных условиях.

Чтобы вычислить производство энтропии в цикле, рассмотрим баланс энтропии за один цикл. Энтропия системы по окончании цикла совпадает с энтропией системы в начале цикла, что позволяет представить баланс энтропии за один цикл в виде

$$\Delta S - T^{-1}Q - \sigma = 0. \quad (21)$$

Здесь  $\Delta S$  – изменение энтропии в цикле,

$$\Delta S = S_w + S_{pr} - S_{in}, \quad (22)$$

где  $S_{pr}$  – энтропия продуктового газа,  $S_w$  – энтропия сбрасываемого газа (газ, десорбируемый на стадии десорбции),  $S_{in}$  – энтропия исходного газа, разделяемого за один цикл. С учетом (20) из (21) получаем

$$\sigma = \Delta S + T^{-1}W_t. \quad (23)$$

Величину  $\Delta S$  можно выразить через количество газовой массы и соответствующую величину мольной энтропии смешения. Из материального баланса в цикле по компонентам нетрудно получить выражения для мольных потоков исходного  $q_{in}$ , сбрасываемого  $q_w$  и продуктового  $q_{pr}$  газов, состав этих потоков и мольные энтропии смешения. В таблице приведены все эти величины.

Перемножая построчно приведенные в столбцах 1 и 3 величины и суммируя полученные результаты с учетом знака потока, нетрудно получить выражение для расчета изменения энтропии в цикле

$$\Delta S = -RV[F_1 \cdot (\ln \frac{\gamma_1}{\beta} - \frac{1-\beta}{\beta} \ln(1-\beta)) + F_2 \cdot \ln \gamma_2]. \quad (24)$$

Окончательно, из формул (19), (23) и (24) получаем выражение для расчета производства энтропии в изотермическом цикле выделения чистого второго компонента из исходной газовой смеси с мольной долей  $\beta$  сильнее сорбирующегося компонента

$$\sigma(\beta, P) = RV[\ln(1-\beta) \cdot (\frac{1-\beta}{\beta} \cdot F_1 - F_2) + \beta \cdot \int_0^P \frac{F_1^0 - F_2^0}{p} dp]. \quad (25)$$

В линейном случае изотермы адсорбции имеют вид

$$F_1 = k_1 \beta P, \\ F_2 = k_2 (1-\beta) P, \quad (26)$$

где по условию  $k_1 > k_2$ , и выражение для производства энтропии значительно упрощается

Т а б л и ц а 1

Поток моль/цикл	Состав потока		Энтродпия смешения на 1 моль смеси
	компонент 1	компонент 2	
$q_{in} = V \cdot \frac{F_1}{\beta}$	$\beta$	$1 - \beta$	$-R[\beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln(1 - \beta)]$
$q_d = V \cdot (F_1 + F_2)$	$\gamma_1 = \frac{F_1}{F_1 + F_2}$	$\gamma_2 = \frac{F_2}{F_1 + F_2}$	$-R[g_1 \ln g_1 + g_2 \ln g_2]$
$q_{pr} = V \cdot [\frac{F_1}{\beta}(1 - \beta) - F_2]$	0	1	0

$$\sigma(\beta, P) = RV(k_1 - k_2)P[(1 - \beta) \ln(1 - \beta) + \beta]. \quad (27)$$

Нетрудно показать, что рассчитанная по (27) величина производства энтропии неотрицательная.

#### Потери эксергии и коэффициент полезного действия в цикле ИКЦА

По теореме Гюи–Стодолы [9] потери эксергии  $\Delta E$  пропорциональны производству энтропии,

$$\Delta E = T_0 \sigma, \quad (28)$$

где  $T_0$  – температура окружающей среды (обычно 298 К). Отсюда, используя приведенную в таблице формулу для величины продуктового потока и формулу (25), получим выражение для расчета потерь эксергии  $\dot{e}$  на 1 моль продуктового газа

$$\dot{e} = RT_0 \frac{\ln(1 - \beta) \cdot [\frac{1 - \beta}{\beta} \cdot F_1 - F_2] + \beta \cdot \int_0^P \frac{F_1^0 - F_2^0}{p} dp}{\frac{(1 - \beta)}{\beta} F_1 - F_2}. \quad (29)$$

В линейном случае имеем

$$\dot{e} = RT_0 [\frac{\beta}{1 - \beta} + \ln(1 - \beta)], \quad (30)$$

т.е. удельные потери эксергии зависят только от состава исходного газа. Определим коэффициент полезного действия ( $k$ ) как отношение минимальной работы разделения газовой смеси  $W_s = -T\Delta S^*$  к

полной работе внешнего источника  $W_t$  над системой

$$k = -\frac{T\Delta S}{W_t}. \quad (31)$$

Отсюда с использованием формулы (23) следует полезное соотношение между производством энтропии  $\sigma$  и КПД  $k$ :

$$k = (1 - \frac{\sigma}{\Delta S})^{-1}. \quad (32)$$

В процессе разделения  $\Delta S < 0$ ,  $\sigma > 0$ , поэтому  $k$  не превышает единицы.

С использованием формул (19) и (25) выражение (31) можно представить как

$$k = \frac{F_1 [\frac{1 - \beta}{\beta} \ln(1 - \beta) - \ln(\frac{\gamma_1}{\beta})] + F_2 \ln \gamma_2}{F_1 \ln(\frac{\gamma_1}{\beta}) + F_2 \ln(\frac{\gamma_2}{1 - \beta}) + \beta \cdot \int_0^P \frac{F_1^0 - F_2^0}{p} dp}. \quad (33)$$

В линейном случае имеем

$$k_L = \frac{\alpha(1 - \beta) \ln \alpha - \psi \ln \psi - (1 - \alpha)(1 - \beta) \ln(1 - \beta)}{\alpha(1 - \beta) \ln \alpha - \psi \ln \psi + \beta(1 - \alpha)}, \quad (34)$$

\*При обратимом изотермическом разделении идеальной газовой смеси внутренняя энергия системы не меняется, поэтому работа над системой совпадает с теплотой, которой система обменивается с внешней средой.

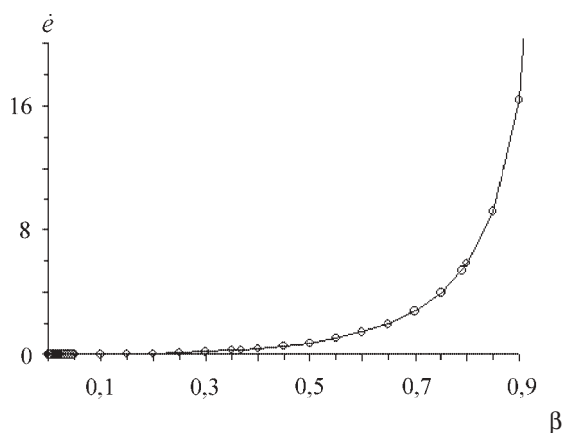


Рис. 2. Зависимость максимального КПД от состава разделяемой газовой смеси в случае линейной адсорбции при двух значениях: 0,001 и 0,999

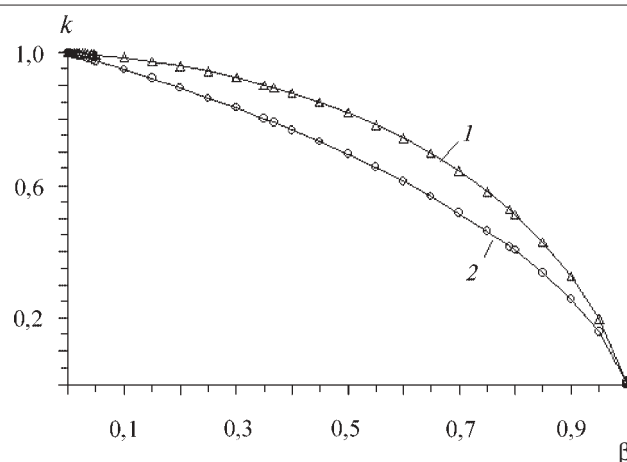


Рис. 3. Зависимость минимальных потерь эксергии от состава разделяемой газовой смеси в случае линейной адсорбции: 1 – ( $\alpha=0$ ), 2 – ( $\alpha=1$ )

где  $\alpha = k_2/k_1$  – отношение констант Генри компонентов,  $\Psi = \beta + \alpha(1 - \beta)$ .

**Пример**

Полученные результаты применим к оценке эффективности процесса разделения воздуха на цеолите NaX. В работе [10] была изучена совместная адсорбция азота и кислорода на цеолите NaX (без связующего) для трех различных температур (253,2; 272,7; 303,8 К) в интервале давлений газовой смеси от 0 до 63 атм (всего свыше 300 измерений). Среди массива данных в интервале давлений, используемых на практике (3–10 атм), имеются несколько

измерений, в которых состав газа близок к составу воздуха (первые 5 столбцов табл. 2). Эти экспериментальные данные были обработаны в рамках развитой выше теории, при этом адсорбцию индивидуальных компонентов мы рассчитывали интерполяцией по ближайшим четырем точкам. Были вычислены производство энтропии  $\sigma$ , формула (25), КПД  $k$ , формула (33), потери эксергии на единицу произведенной продукции  $\dot{\epsilon}$ , формула (29). Результаты расчета представлены в последних трех столбцах табл. 2. В случае линейных изотерм результаты расчета удельных потерь эксергии  $\dot{\epsilon}$  и КПД  $k$  с ис-

Таблица 2

$T, K$	$P, \text{ атм}$	$1-\beta$	$F_1,$ моль/м <sup>3</sup> атм	$F_2,$ моль/м <sup>3</sup> атм	$\sigma, \text{ Дж/К}$	$k$	$\dot{\epsilon}$ Дж/моль
303,8	3,332	0,2661	0,9537	0,1349	0,0215	0,568	30,44
303,8	8,102	0,2499	1,868	0,2614	0,0308	0,617	25,42
303,8	12,3	0,236	2,429	0,343	0,029	0,594	28,65
272,7	3,074	0,2056	1,665	0,1369	0,0416	0,534	42,12
272,7	7,494	0,1874	2,811	0,2393	0,0458	0,598	33,38
253,2	2,861	0,2498	2,215	0,1877	0,0489	0,626	26,53

пользованием соотношений (30) и (34) представлены на рис. 2, 3.

#### Обсуждение полученных результатов

Разделение газовых смесей по способу КЦА с острым фронтом в отличие от мембранного способа или дистилляции является *принципиально неравновесным* процессом. Анализ экспериментальных данных [10] полностью согласуется с этим основным выводом. Максимальный КПД в технологически приемлемой области значений температуры и давления не превышает величины 0,63, а минимальные потери эксергии находятся в интервале 26–31 Дж/моль. В случае линейной адсорбции

максимальный КПД не зависит от давления, слабо зависит от отношения констант Генри  $\alpha$ , уменьшаясь в случае разделения воздуха ( $\beta = 0,79$ ) от 0,526 при  $\alpha \rightarrow 0$  до 0,415 при  $\alpha \rightarrow 1$ , и очень сильно зависит от доли  $\beta$  наиболее сорбирующегося компонента (рис. 2). График на рис. 2 можно использовать в качестве оценки максимального КПД при разделении бинарных газовых смесей в случае линейных изотерм в системах с острым фронтом. Минимальные потери эксергии в этом случае зависят только от состава разделяемой газовой смеси (рис. 3) и при разделении воздуха составляют величину 5,379 Дж/моль.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Knaebel K.S., Hill F.B. // Chem. Eng. Sci. 1985. **40**. P. 2351.
2. White D.H. Jr., Barkley P.G. // Chem. Eng. Progr. 1989. **85**. P. 25.
3. Миронова В.А., Цирлин А.М., Самарин Ю.Б. // Химическая промышленность. 1988. №8. С. 38.
4. Banerjee R., Narayankhedkar K.G., Sukhatme S.P. // Chem. Eng. Sci. 1990. **45**. P. 467.
5. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966.
6. Myers A.L. // AIChEJ. 2002. **48**. P. 145.
7. Myers A.L. // Adsorption. 2003. **9**. P. 9.
8. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. М., 2002.
9. Кирилин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М., 1983.
10. Горбунов М.Б., Архаров А.М., Горбунова Н.А., Калининкова И.А., Серпинский В.В. Деп. ВИНТИ. М., 1984. № 1600 – 84.

Поступила в редакцию 13.09.04

## LIMITING VALUES OF EFFICIENCY AND EXERGY LOSS AT THE BINARE GASES SEPARATION BY PSA

V.L. Zelenko, L.I. Heifets

(Division of Chemical Technology and New Materials)

The new mathematical model for ideal PSA process with full recuperation of waste flow energy has been proposed and the limiting values of efficiency and exergy loss have been calculated.