



УДК 66.011

## Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов



И. А. Никифоров, А. А. Кривонос, А. И. Никифоров, Е. А. Чесноков

Никифоров Игорь Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, galtek@mail.ru

Кривонос Андрей Андреевич, аспирант кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, k2an@mail.ru

Никифоров Александр Игоревич, аспирант кафедры физической химии, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, alexandernikiforov@mail.ru

Чесноков Евгений Антонович, студент химического факультета, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, evgeniches@mail.ru

Разработана математическая модель адсорбера с применением уравнения Тота. Для подтверждения адекватности разработанной модели был синтезирован микропористый морденит. Структура и характеристики полученного сорбента подтверждены методами сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции – десорбции азота, рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа. Адсорбция водород-метановой смеси на H-форме синтезированного морденита проводилась при давлении 2 МПа в диапазоне температур 20–35° С. На основе математической модели адсорбера показана возможность разработки технологического процесса разделения смеси водорода и метана при высоких давлениях.

**Ключевые слова:** адсорбция, морденит, сепарация газов, математическое моделирование.

Поступила в редакцию: 07.04.2020 / Принята: 13.05.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>

### Введение

Неотъемлемой частью любой современной установки по сжижению газа является узел адсорбции для проведения очистки и осушки природного и нефтяного газа. Для проектирования нового оборудования и оптимизации работы существующего требуется разработка математической модели адсорбера, которая должна обеспечить расчет разных статических, динамических и переходных режимов установки в широком диапазоне температур, давления и расхода веществ с высокой точ-

ностью. Кроме того, применение универсальной модели адсорбера позволит осуществлять выбор применяемых адсорбентов или их комбинаций, а также отлаживать режимы сорбции – десорбции.

Математическая модель адсорбера строится на базе изотерм адсорбции компонентов газовой смеси на выбранном сорбенте при разных температурах, а получение таких изотерм при высоком давлении (10–25 МПа) становится достаточно сложной экспериментальной задачей. При этом существующих литературных данных недостаточно для решения поставленной цели.

Основными адсорбентами, применяемыми в рассматриваемых технологиях, являются алюмогели, силикагели, различные марки синтезированных и натуральных цеолитов. Среди часто применяемых сорбентов выделяется морденит. Он относится к крупнотоннажным цеолитам и за счет большой сорбционной емкости, высокой термо- и кислотоустойчивости, сравнительно небольшого размера пор используется при очистке и осушке широкого спектра веществ разной природы – неорганических газов, углеводородного сырья и др. [1]. Поэтому в рамках данной работы в качестве модельного сорбента для подтверждения адекватности разрабатываемого математического описания адсорбции использовался специально синтезированный микропористый морденит.

### Материалы и методы

В качестве базового процесса при моделировании адсорбера выбрана сепарация водорода из метан-водородной смеси на микропористом мордените, математическая модель строилась на базе программных средств УТК 6.5 [2].

Описываемая версия адсорбера является расширенной моделью, которая использовалась ранее для расчета процесса осушки природного газа [3], и основана на решении уравнения адсорбции Тота (1) для произвольного слоя адсорбента:

$$Q_i = \frac{Q_{\max_i} \cdot p_i \cdot K_i}{1 + \sum_{i=1}^n [(1 + (p_i K_i)^{t_i})^{1/t_i} - 1]}, \quad (1)$$

где  $Q_i$  – степень адсорбции  $i$  – компонента,  $Q_{\max_i}$  – максимальная степень адсорбции компонента  $i$ ,  $p_i$  – парциальное давление ком-



понента  $i$ ,  $K_i$  – константа Генри компонента  $i$ ,  $K_i = K_{0i} \cdot e^{\frac{Q_{sti}}{RT}}$ , где  $K_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель уравнения Генри,  $Q_{sti}$  – теплота адсорбции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура;  $t_i$  – параметр неоднородности адсорбционной системы.

Данное уравнение относится к параметрическим уравнениям адсорбции с тремя переменными и является эмпирической модификацией уравнения Ленгмюра, решение которого позволяет достаточно точно описывать адсорбционные системы в широком диапазоне значений. При низких значениях давления уравнение Тота превращается в уравнение Генри, а при значении параметра  $t_i = 1$  – в уравнение Ленгмюра, и его решения при известном параметре неоднородности системы можно использовать для прогнозирования равновесия газовых смесей при высоких давлениях [4, 5].

Моделирование процесса разделения газовой смеси, содержащей 10.23% об. метана и 89.77% об. водорода при температурах 20, 30, 35 °С и давлении 2 МПа осуществляли методом Пенга – Робинсона (PR). Данный метод является наиболее успешной модификацией уравнения Ван-дер-Ваальса и широко применяется в инженерной практике моделирования технологических процессов [6, 7]. При моделировании регенерации адсорбента применяли также метод PR при атмосферном давлении и температуре 200 °С в условиях постоянной подачи азота в адсорбер. Экспериментальные изотермы сорбции метана на Na-формах морденита, использованные в расчетах модели адсорбера, взяты из работы [8], для водородной формы – из работ [9, 10].

Морденит для проведения адсорбционных экспериментов получали из реакционной смеси состава 0.2 Na<sub>2</sub>O : 0.07 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 13 H<sub>2</sub>O : 5 масс. % затравки на основе молотого силикагеля марки КСГ, гидроксида натрия, алюмината натрия и дистиллированной воды. В качестве кристаллической затравки использовали коммерчески доступный морденит производства компании «Zeolyst» (CBV-10A). Гидротермальную обработку реакционной смеси проводили в автоклаве в течение 48 ч при 160 °С.

По окончании гидротермальной обработки твердый продукт кристаллизации выделяли фильтрованием с последующей отмывкой на фильтре до pH промывных вод. Полученная Na-форма морденита подвергалась 3-кратному

ионному обмену в 1 М растворе нитрата аммония в течение 3 ч при 80 °С и перемешивании с промежуточным выделением цеолита на фильтре и его отмывкой. По окончании ионного обмена цеолит высушивали при 100 °С в течение 24 ч. Прокаливание аммонийной формы цеолита с целью получения H-формы проводили при 550 °С в токе кислорода в течение 5 ч.

Идентификация полученного образца проводилась методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы были получены на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение CuKα. Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–30 град. 2θ с шагом 0.05 град., ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

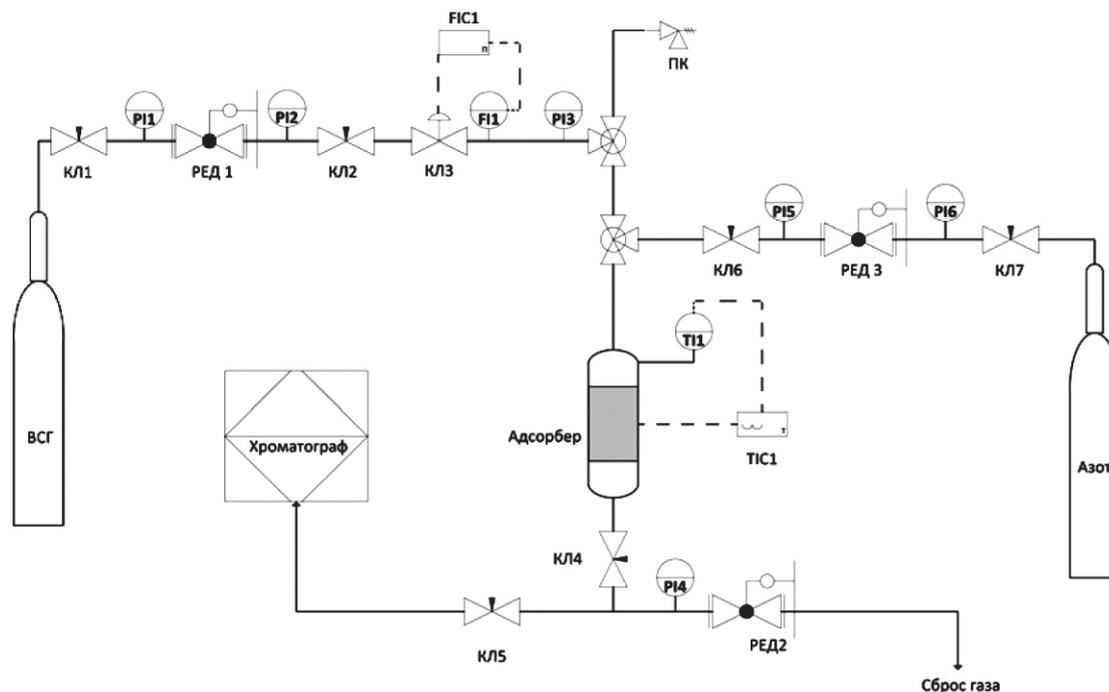
Химический состав образцов определяли с использованием метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на приборе Thermo Scientific ARL Perform`X с родиевой трубкой 3,5 кВт. Перед анализом навески образцов массой 0,15–0,20 г прессовали в таблетки с борной кислотой.

Морфология исследуемых образцов морденита была установлена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при помощи микроскопа Hitachi TM3030. Перед съемкой на поверхность образцов наносили слой золота методом напыления в вакууме.

Пористую структуру полученного образца морденита исследовали методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на приборе ASAP 2000N Micromeritics. Расчет площади удельной поверхности производили по методу БЭТ, объем пор образца устанавливали по изотерме адсорбции азота при 77 К.

С целью проверки точности прогнозирования математической модели поставлен эксперимент по адсорбции водород-метановой смеси на H-форме морденита. Эксперимент проводился при давлении 2 МПа и температурах 20, 30, 35 °С. В качестве сырья использовалась градуированная газовая смесь, характеристики которой представлены в табл. 1.

Динамические адсорбционные измерения были проведены на установке, схема которой представлена на рис. 1. Навеска морденита весом 9 г загружалась в адсорбер и прокаливалась в течение 4 ч при 400 °С при постоянном потоке азота для полной десорбции воды с поверхности адсорбента. После прокаливания адсорбер



КЛ1-КЛ7 – запорный клапан, РЕД1-РЕД3 – редуктор, PI1-PI6 – манометр, ПК – предохранительный клапан, F1 – датчик расхода, T11 – датчик температуры, TIC1 – регулятор температуры, FIC1 – регулятор расхода.

Рис. 1. Принципиальная схема установки адсорбции  
Fig. 1. Schematic diagram of the adsorption unit

Таблица 1 / Table 1

**Характеристики водородсодержащего газа**  
**Characteristics of the hydrogen containing gas**

Содержание метана, % мол. / Methane content, % mol	10.23
Содержание водорода, % мол. / Hydrogen content, % mol	89.77
Объем пропущенного газа, л / Volume flow, l	10
Давление газа, МПа / Pressure, MPa	2

термостатировался при заданной температуре. После этого производилась подача ВСГ с поддерживаемым регулятором расходом 300 нл/час. Далее производился набор давления в системе до 2 МПа при помощи редукторов. С периодичностью 5 мин производился отбор пробы газа на выходе из адсорбера через игольчатый клапан. Отобранный газ направлялся на анализ для определения метана в смеси в газовый хроматограф «Хроматек-Кристалл 5000» с детектором по теплопроводности.

Установлено, что время насыщения сорбента метаном составляет не более 20 мин, поэтому продолжительность опытов принята равной 30 мин. Опыты по адсорбции проводили при трех температурах – 20, 30, 35 °С – и постоянном

давлении 2 МПа. После каждого опыта проводили десорбцию адсорбента при температуре 200 °С и атмосферном давлении с постоянной подачей азота в адсорбер в течение 4 ч. Анализ газа десорбции не проводился.

**Результаты и их обсуждение**

Морденит относится к классу высококремнистых цеолитов с составом элементарной ячейки  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  с типичным мольным соотношением  $\text{Si}/\text{Al} = 5$ . Кристаллический каркас морденита состоит из вторичных структурных единиц, которыми является пятичленное кремнекислородное кольцо с присоединенным тетраэдром. Цеолитные поры в кристаллическом каркасе морденита ограничены 12-членными



эллиптическими кольцами размером  $6,5 \times 7$  Å и 8-членными кольцами размером  $2,6 \times 5,7$  Å. Эти микropоры ориентированы вдоль оси *c* параллельно друг другу и связаны каналами (латеральными карманами), размер которых ограничен 8-членным кольцом. В связи с тем что латеральные карманы практически недоступны для реагирующих молекул, пористую структуру морденита принято считать одномерной.

Изучение полученного образца методом РФА показало, что выбранные условия синтеза обеспечивают высокую селективность кристаллизации. Как следует из дифрактограммы, представленной

на рис. 2, набор дифракционных максимумов соответствует кристаллической структуре морденита, который присутствует в продукте в качестве единственной кристаллической фазы.

По данным СЭМ (рис. 3), синтезированный образец морденита характеризовался формированием агрегатов первичных игольчатых кристаллов длиной 6–9 мкм и толщиной 0.2–0.3 мкм. Первичные игольчатые кристаллы были ориентированы вдоль оси *c*, что является типичным для морденитов. Длина и толщина первичного игольчатого кристалла в агрегатах варьировались в пределах  $\pm 25\%$ .

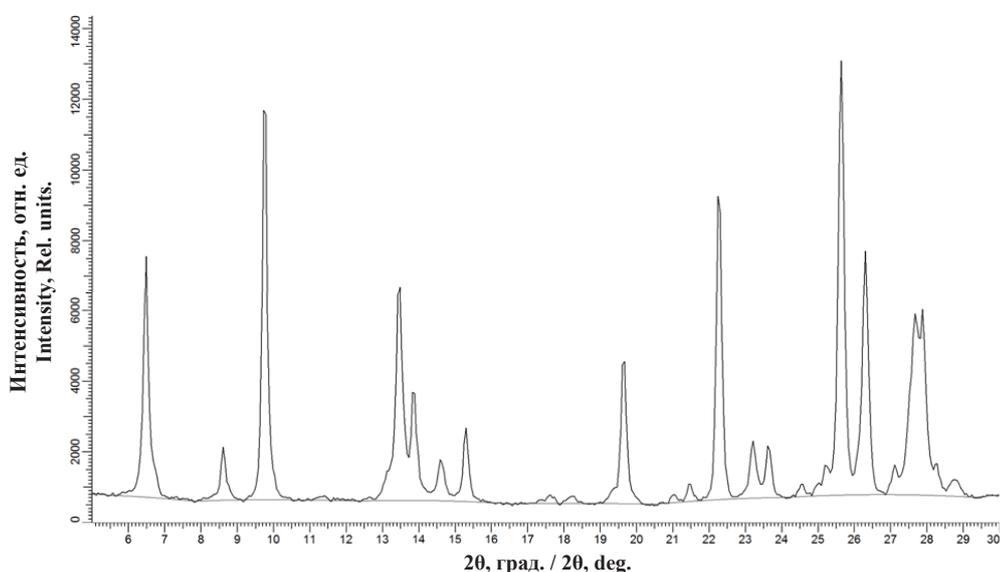


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного образца морденита  
Fig. 2. XRD pattern of the synthesized mordenite sample

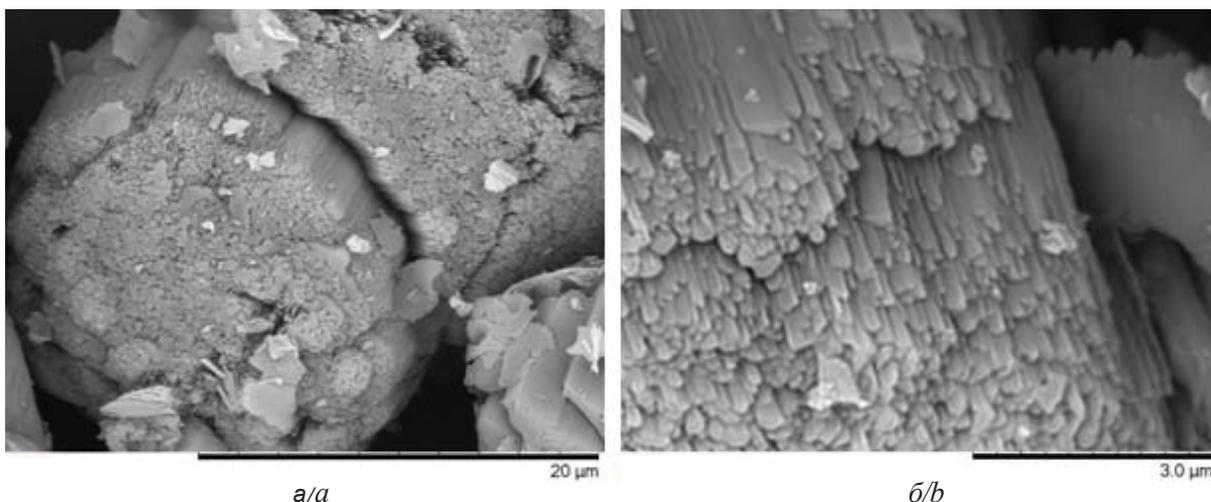


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ синтезированного морденита при разном увеличении: *a* –  $\times 5000$ , *b* –  $\times 20000$   
Fig. 3. SEM images of synthesized mordenite magnified by 5,000 (*a*) and 20,000 (*b*) times



Исследованию адсорбции на мордените предшествовала стадия ионного обмена, необходимая для разблокировки пористой структуры посредством удаления ионов натрия из структуры образца. По данным РФЛ, мольное отношение Na/Al в  $\text{NH}_4$ -форме морденита соответствовало значениям 0.015–0.025, что указывало на глубо-

кое декатионирование образца. Мольное соотношение Si/Al в аммонийной форме синтезированного морденита составляло 5.1.

Данные по низкотемпературной адсорбции азота на H-форме синтезированного образца (табл. 2) показали высокую доступность пористой структуры морденита.

Таблица 2 / Table 2

#### Характеристики образца морденита Characteristics of Morденite

Площадь адсорбции по БЭТ, $\text{m}^2/\text{г}$ / Specific surface area, $\text{m}^2/\text{g}$	447
Суммарный объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$ / Pore volume, $\text{cm}^3/\text{г}$	0.2
Объем микропор, $\text{cm}^3/\text{г}$ / Micropore volume, $\text{cm}^3/\text{г}$	0.2
Средний диаметр пор, адсорбция, нм / Adsorption average pore diameter, nm	14.7
Средний диаметр пор, десорбция, нм / Desorption average pore diameter, nm	13.2

Использование синтезированного морденита для проверки адекватности разработанной математической модели адсорбера показало практически полную воспроизводимость ад-

сорбционного эксперимента методами моделирования. Результаты расчета модели представлены на рис. 4, кривые 1–3. Точки 4–6 – экспериментальные.

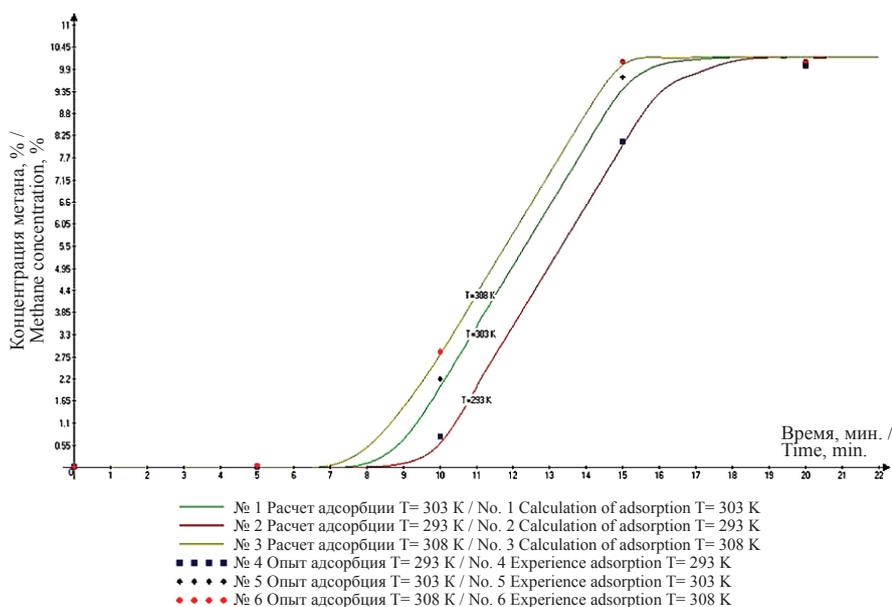


Рис. 4. Результаты эксперимента и расчета математической модели  
Fig. 4. Experimental results and the results of mathematical model calculation

Разработанная модель адсорбера позволяет рассчитывать как непрерывные, так и периодические процессы на разных типах слоев адсорбента и внутренние параметры процесса, такие как степень заполнения слоя, скорость движения фронта адсорбции, концентрация компонентов в слое адсорбента, температура слоев адсорбента. Для обеспечения сходимости решения уравнения и оптимальной производительности вычислений величина шага итерации установлена равной 5,

но может изменяться в процессе настройки модели для обеспечения необходимой точности расчета модели в диапазоне давления до 50 МПа и температурах до 300 °С.

Таким образом, синтезированный морденит может успешно применяться в качестве адсорбента в процессах сепарации водородсодержащего газа при давлении 2 МПа. Увеличение давления с обычных 0,3 МПа позволяет расширить временной интервал стадии адсорбции до 7 мин



в зависимости от температуры процесса вместо 1–2 мин при применении синтетических цеолитов NaX, CaX, MgX [11]. Результаты адсорбции, полученные с помощью разработанной нами математической модели, хорошо коррелируют с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать применение данной модели для проектирования новых адсорбционных процессов, оптимизировать существующие и подбирать алгоритмы управления ими. Также математическая модель позволяет исходя из свойств адсорбента и геометрии адсорбера подбирать оптимальный тип адсорбента для каждого конкретного случая адсорбционного процесса.

### Список литературы

1. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. Handbook of Zeolite Science and Technology. N.Y.: CRC Press, 2003. 1204 p. DOI: 10.1201/9780203911167
2. Кривоносов А. А., Агафонов С. А., Мучкаев В. Ю., Колокин А. А., Никифоров И. А. Применение программных средств универсального тренажерного комплекса для повышения эффективности обучения персонала химических и нефтехимических производств // Безопасность труда в промышленности. 2020. Вып. 2. С. 86–92. DOI: 24000/0409-2961-2020-3-86-92
3. Никифоров И. А., Кривоносов А. А. Моделирование осушки природного газа при давлениях 20–25 МПа алюмогелем и цеолитом NaA 4A // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 166–169. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-166-169
4. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto mordenite at high pressures // Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. Vol. 158. P. 1065–1072. DOI:10.1016/S0167-2991(05)80449-5
5. Jafari T. B., Jafari Z. B. A new study on asphaltene adsorption in porous media // Petroleum & Coal. 2014. Vol. 56. P. 459–466.
6. Peng D. Y., Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1976. Vol. 15. P. 59–64.
7. Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state // Chemical Engineering Science. 1972. Vol. 27. P. 1197–1203.
8. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M., Ortega L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures // Separation and Purification Technology. 2006. Vol. 48. P. 223–228. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.027
9. Bari H. A. A., Mohammed A. H. A. K., Shua'ab A. K. M., Yunus R. M. B. Equilibrium Adsorption of Hydrogen and Methane on 5A Molecular Sieve // American Journal of Engineering and Applied Sciences. 2008. Vol. 1. P. 157–160. DOI: 10.3844/ajeassp.2008.157.160
10. Choi S., Drese J. H., Jones C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources // Chem. Sus Chem. 2009. Vol. 2. P. 796–854. DOI:10.1002/cssc.200900036
11. Brea P., Delgado J. A., Águeda V. I., Gutiérrez P., Uguina M. A. Multicomponent adsorption of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 286. P. 187–198. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021

### Образец для цитирования:

Никифоров И. А., Кривоносов А. А., Никифоров А. И., Чесноков Е. А. Применение математической модели адсорбера в качестве инструмента для разработки и оптимизации адсорбционных режимов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 308–314. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>

### Application of Mathematical Model of Adsorber for the Development and Optimization of Adsorption Modes

I. A. Nikiforov, A. A. Krivonosov, A. I. Nikiforov, E. A. Chesnokov

Igor A. Nikiforov, <https://orcid.org/0000-0003-2856-1021>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, galtek@mail.ru

Andrey A. Krivonosov, <https://orcid.org/0000-0002-3667-7297>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, k2an@mail.ru

Alexander I. Nikiforov, <https://orcid.org/0000-0001-9797-5530>, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskiye gory St., Moscow 119991, Russia, alexandernikiforov@mail.ru

Evgenij A. Chesnokov, <https://orcid.org/0000-0001-7234-4302>, Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskiye Gory St., Moscow 119991, Russia, evgeniches@mail.ru

A mathematical model of the adsorber was developed using the Toth equation. Microporous mordenite was synthesized to confirm model validation. The structure and characteristics of the obtained sorbent were confirmed by SEM, N<sub>2</sub> adsorption, XRD and XRF methods. Adsorption of the hydrogen-methane mixture on H-form of synthesized mordenite was carried out at the pressure of 2 MPa and the temperature range of 20–35 °C. Based on the mathematical model of the adsorber, the possibility of developing a process for separating a mixture of hydrogen and methane at high pressure was shown.

**Keywords:** adsorption, mordenite, gas separation, mathematical modelling.

Received: 07.04.2019 / Accepted: 13.05.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)



## Reference

1. Auerbach S. M., Carrado K. A., Dutta P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York, CRC Press, 2003. 1204 p. DOI: 10.1201/9780203911167
2. Krivonosov A. A., Agafonov S. A., Muchkaev V. Yu., Kolokin A. A., Nikiforov I. A. Application of the Universal Training Complex Software for Increasing Training Efficiency for the Personnel of Chemical and Petrochemical Plants. *Occupational Safety in Industry*, 2020, iss. 3, pp. 86–92 (in Russian). DOI: 10.24000/0409-2961-2020-3-86-92
3. Nikiforov I. A., Krivonosov A. A. Modelling of Drying Process of Natural Gas at a Pressure of 20–25 MPa through Aluminogel and NaA 4A Zeolite. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 166–169 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-166-169
4. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez. J. M. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto mordenite at high pressures. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2005, vol. 158, pp. 1065–1072. DOI:10.1016/S0167-2991(05)80449-5
5. Jafari T. B., Jafari Z. B. A new study on asphaltene adsorption in porous media. *Petroleum & Coal*, 2014, vol. 56, pp. 459–466.
6. Peng D. Y., Robinson D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, vol. 15, pp. 59–64.
7. Giorgio Soave. Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 1972, vol. 27, pp. 1197–1203.
8. Delgado J. A., Uguina M. A., Gomez J. M., Ortega L. Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures. *Separation and Purification Technology*, 2006, vol. 48, pp. 223–228. DOI: 10.1016/j.seppur.2005.07.027
9. Bari H. A. A., Mohammed A. H. A. K., Shua'ab A. K. M., Yunus R. M. B. Equilibrium Adsorption of Hydrogen and Methane on 5A Molecular Sieve. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2008, vol. 1, pp. 157–160. DOI: 10.3844/ajeassp.2008.157.160
10. Choi S., Drese J. H., Jones C. W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. *Chem. Sus Chem.*, 2009, vol. 2, pp. 796–854. DOI:10.1002/cssc.200900036
11. Brea P., Delgado J. A., Águeda V. I., Gutiérrez P., Uguina M. A. Multicomponent adsorption of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 286, pp. 187–198. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.021

## Cite this article as:

Nikiforov I. A., Krivonosov A. A., Nikiforov A. I., Chesnokov E. A. Application of Mathematical Model of Adsorber for the Development and Optimization of Adsorption Modes. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 308–314 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-308-314>