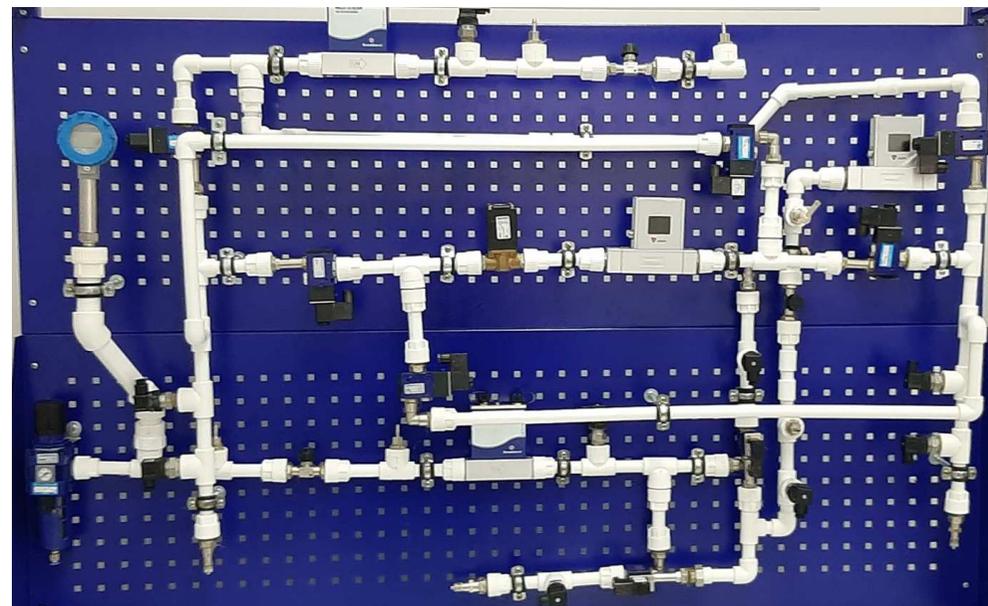


**С. И. ДВОРЕЦКИЙ, Д. С. ДВОРЕЦКИЙ,  
Е. И. АКУЛИНИН, О. О. ГОЛУБЯТНИКОВ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ  
ПРОЦЕССОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И  
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**



**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

**Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2021**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»**

**С. И. ДВОРЕЦКИЙ, Д. С. ДВОРЕЦКИЙ,  
Е. И. АКУЛИНИН, О. О. ГОЛУБЯТНИКОВ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
ЦИКЛИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННЫХ  
ПРОЦЕССОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И  
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Рекомендовано Научно-техническим советом  
ФГБОУ ВО «ТГТУ» в качестве монографии



---

**Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2021**

УДК 661.935, 66.071.6.081, 519.633.6, 544.723.232

ББК 35.112, 35.113

М74

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, директор по развитию

АО «Корпорация «Росхимзащита»

*В. Г. Матвейкин*

Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры

«Информационные и управляющие системы»

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет

инженерных технологий»

*С. Г. Тихомиров*

М74 **Моделирование** и оптимизация циклических адсорбционных процессов для разделения и очистки газовых смесей : монография / С. И. Дворецкий, Д. С. Дворецкий, Е. И. Акулинин, О. О. Голубятников. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2021. – 212 с. – 400 экз.

ISBN 978-5-8265-2417-6

Рассмотрены элементы теории и основные закономерности физико-химических процессов на границе раздела фаз газ–твёрдое тело, проблемы аппаратно-технологического оформления процессов адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, современные средства и методы моделирования, оптимизации и проектирования технологических процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей в условиях неопределённости информации, представлены результаты математического моделирования и численных исследований динамики циклических процессов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей, оптимизации и проектирования циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей.

Предназначена для научных работников и специалистов, а также студентов и аспирантов, специализирующихся в области системного анализа, математического моделирования, оптимизации и проектирования химико-технологических схем в условиях интервальной неопределённости информации.

УДК 661.935, 66.071.6.081, 519.633.6, 544.723.232

ББК 35.112, 35.113

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком. Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

**ISBN 978-5-8265-2417-6** © Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2021

## ВВЕДЕНИЕ

---

Ежегодный рост производства высокочистых газов на мировом рынке за последнее десятилетие составляет ~5...7%, причем суммарный объем производства таких газов, как водород, кислород и азот, оценивается примерно в 2/3 мирового промышленного производства всех технических газов [1]. Водород, кислород и азот широко применяются в различных отраслях промышленности и социальной сферы и, в частности, в черной металлургии, производстве алюминия, химических и пищевых производствах, медицине, системах жизнеобеспечения, рыбозаводстве и др. Согласно статистическим данным, общее потребление водорода, кислорода и азота удваивается каждые 15 лет [2].

Наиболее распространенным и эффективным методом разделения газовых смесей на твердых адсорбентах является метод короткоцикло-вой адсорбции с циклически изменяющимся давлением, не предполагающий наличия внешнего источника тепла (в англоязычной литературе – Pressure Swing Adsorption (PSA), в русскоязычной – Короткоцикловая Безнагревная Адсорбция (КБА)), предложенный в США в 1958 г. Чарльзом Скарстромом (Charles W. Skaarstrom); стадию адсорбции в этом методе проводят при более высоком давлении, чем стадию десорбции [3].

Метод Скарстрома получил широчайшее распространение в химической технологии для решения практически важных задач:

- в области подготовки природного и попутного нефтяного газа, при извлечении и концентрировании водорода в циклах нефтеперерабатывающих производств, при отделении водорода от азота, метана и аргона в потоках аммиачного продувочного газа [3];
- обогащения воздуха кислородом в медицинских целях [1];
- разработки систем очистки и регенерации воздуха для обитаемых объектов и кислороддобывающих установок систем жизнеобеспечения летчиков [1];
- азот широко применяется в химической промышленности (закалка, цементация, пайка, отжиг, спекание металлов), для создания атмосферы длительного хранения пищевых продуктов и плодово-овощной продукции сельского хозяйства, обеспечения условий взрыво- и пожаробезопасности в производственных помещениях [4].

Водород извлекают из газов конверсии и окисления углеводородов, нефтезаводских газов, синтез-газа и др., содержащих в разных

сочетаниях такие компоненты, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (и другие примеси, концентрация которых не превышает 0,01 об. %); кислород и азот – из атмосферного воздуха. Установки КБА позволяют извлекать водород с чистотой до 99,99 об. % с производительностью до  $50\,000\text{ нм}^3/\text{ч}$  и себестоимостью  $\sim 2,5 \dots 5,0$  долларов за 1 кг водорода [5]; кислород с чистотой до 95,5 об. % и выше с производительностью до  $6000\text{ нм}^3/\text{ч}$  и энергозатратами  $\sim 200 \dots 600\text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{т}$  [1]; азот с чистотой до 99,99 об. % с производительностью до  $10\,000\text{ нм}^3/\text{ч}$  [4].

Технологическая схема разделения газовых смесей по способу КБА состоит из системы адсорберов, заполненных соответствующим адсорбентом, компрессора и вспомогательного оборудования (напорного резервуара, ресивера, системы фильтров, датчиков и управляемых микропроцессорами клапанов). Принцип работы установки заключается в следующем. Предварительно очищенная от взвесей исходная газовая смесь сжимается в компрессоре до заданного рабочего давления и затем в виде питающего потока с известной концентрацией выделяемого газа поступает на вход первого адсорбера (стадия адсорбции); напорный резервуар сглаживает пульсации давления на выходе компрессора. Выходящий из первого адсорбера при выходном давлении продуктовый поток, обогащенный выделяемым компонентом, поступает в сборник продукта (ресивер); отличие выходного давления от входного обусловлено потерей давления при фильтрации газовой смеси через слой адсорбента.

Возможная последовательность стадий (режимов) в технологической схеме реализации процесса разделения газовой смеси по способу КБА включает следующие стадии (режимы): адсорбции, сброса давления, регенерации адсорбента, повышения давления. В продолжении одного рабочего цикла процесса один из адсорберов находится в режиме адсорбции, другой – в режиме регенерации адсорбента. После насыщения адсорбента, признаком чего является резкое снижение концентрации выделяемого компонента в выходящем продуктивном потоке вплоть до концентрации во входном потоке, первый адсорбер переключается на режим регенерации адсорбента; адсорберы работают в противофазе: когда один из них находится в режиме адсорбции, другой в это время находится в режиме регенерации адсорбента. Часть продуктового потока используется в режиме регенерации последовательно для продувки адсорбера и для его заполнения. В многоадсорберных схемах в целях повышения степени извлечения целевого газа и снижения затрат на электроэнергию для компрессорного оборудования

возможно также использование стадий уравнивания давлений между адсорберами.

Установки КБА отличаются способом создания движущей силы и работают от источника избыточного давления (и/или вакуума). В установках вакуум-напорного типа (в англоязычной литературе – Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)) на стадии адсорбции создается давление выше атмосферного, а на стадии десорбции – ниже атмосферного примерно на 0,5 атм [6 – 9]; в установках вакуумного типа (в англоязычной литературе – Vacuum Swing Adsorption (VSA)) давление на стадии адсорбции равно атмосферному, а на стадии десорбции составляет ~0,15...0,30 атм [10 – 12]. Процессы КБА также классифицируются по длительности полного цикла на три группы:

1) в традиционных процессах КБА продолжительность цикла составляет более 1 мин [3];

2) в быстрых процессах КБА (в англоязычной литературе – Rapid Pressure Swing Adsorption (RPSA)) – от 0,1 до 1,0 мин [9, 14 – 16];

3) в сверхбыстрых процессах КБА (в англоязычной литературе – Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption (ultra RPSA)) – менее 0,1 мин [17, 18].

В качестве адсорбентов для извлечения водорода, кислорода и азота из газовых смесей используют микропористые адсорбенты, которые имеют высокую селективность по сопутствующим нецелевым компонентам газовой смеси. В частности, для извлечения кислорода и азота из воздуха используются как промышленные цеолиты NaX (13X) [19, 20, 27, 28], CaA (5A) [5, 11, 14, 15, 19, 21 – 26], LiLSX [6, 9, 11, 17, 19, 29], так и перспективные серебросодержащие цеолиты AgLiLSX [27, 30, 31], Ag-ETS-10 [32, 33] и перовскиты [34], обладающие высокой селективностью по аргону и позволяющие получать на выходе кислород с чистотой до 99,5 об. %. Для извлечения водорода из синтез-газа используются различные марки активных углей [35 – 38], металлоорганические каркасные структуры MOF (CuBTC, Cu-TDPAT) [39, 40], обладающие высокой селективностью по сопутствующим водороду компонентам синтез-газа (CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>). В последние годы активно ведутся исследования по разработке новых композитных (блочных) сорбционно-активных материалов (КСАМ), преимуществами которых являются: низкое аэродинамическое сопротивление, высокая прочность, более низкое содержание связующего, повышенный срок службы по сравнению с гранулированными адсорбентами [41 – 46].

Использование новейших достижений в конструкции установок КБА позволяет реализовать «скоростной» технологический процесс

КБА при достижении высокой степени чистоты продуктового газа (для водорода – 99,99 об. %, для кислорода – до 95 об. % и выше, для азота – 99,99 об. %); регулируемую скорость цикла, минимальное время вывода установки на рабочий (стационарный периодический) режим, низкие расходные нормы газовой смеси на единицу продуктового газа, что позволяет существенно снизить затраты на электроэнергию для компрессорного оборудования. Установки КБА автономны, мобильны, надежны и являются наиболее прибыльными для потребителей, которые используют продукты разделения газовых смесей неравномерно во времени [3].

Из анализа литературных источников следует, что, несмотря на быстро увеличивающееся количество работ в области циклических адсорбционных процессов и установок разделения газовых смесей, создание промышленных образцов таких установок сдерживается проблемой недостаточно полной изученности свойств и режимов функционирования установок КБА, несовершенством аппаратурно-технологического оформления циклических адсорбционных процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения, методологии создания и исследования ресурсосберегающих циклических адсорбционных процессов и установок разделения и очистки газовых смесей, алгоритмического и информационного обеспечения их оптимального проектирования в условиях неопределенности исходных данных.

В качестве современных средств и методов проектирования циклических технологических процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей следует выделить методы процессов и аппаратов химической технологии, системного анализа, математического моделирования и теории оптимизации (гибкости), которые наряду с интенсивно развивающимися средствами вычислительной техники позволяют создавать работоспособные энерго- и ресурсосберегающие химико-технологические процессы и установки в условиях неопределенности исходных данных [47 – 49].

Целью монографии является обобщение научных достижений и совершенствование на их базе теоретических основ и методологии исследования и создания ресурсосберегающих циклических адсорбционных процессов и установок для разделения многокомпонентных газовых смесей. Предлагается анализ и систематизация существующих моделей и методов математического моделирования, оптимизационных подходов и алгоритмов для проектирования установок КБА при извлечении водорода, кислорода и азота из газовых смесей; дается сравнительная оценка

эффективности и целесообразности предлагаемых подходов; а также оценивается перспективность и направления дальнейшей работы в области математического моделирования и оптимального проектирования адсорбционных установок газоразделения.

В результате будет формализована задача создания такой «конструкции» установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей и предложены эвристические подходы и регулярные алгоритмы ее решения, которые гарантируют:

- 1) определение оптимального значения некоторого технико-экономического показателя, например степени извлечения, приведенных затрат на создание установки КБА или себестоимости получения продуктового газа;

- 2) сохранение работоспособности установки КБА (выполнение требований технологического регламента) в ходе ее эксплуатации, несмотря на использование неточных математических моделей (ММ) и случайные изменения внутренних и внешних факторов в заданных пределах [50, 51].

# 1. МЕТОДОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК АДсорбЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

---

Методология, в прикладном смысле, – это система (комплекс, взаимосвязанная совокупность) принципов и подходов исследовательской деятельности, на которые опирается исследователь в ходе получения и разработки знаний в рамках конкретной дисциплины, и в частности в области создания (проектирования) и исследования ресурсосберегающих химико-технологических систем (ХТС). Под ХТС можно понимать химическое производство, технологический процесс и многоадсорберную установку адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, аппарат (адсорбер) для осуществления процессов адсорбции и десорбции. Все эти объекты упорядочены по отношениям и характеризуются единством общих целей функционирования. Таким образом, мы имеем дело с иерархией систем. Главным системообразующим элементом любой создаваемой ХТС является ее цель. Как и сами системы, цели также образуют сложную иерархию. Так, цель создаваемого многоассортиментного производства, например систем адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, заключается в выпуске заданного ассортимента продуктовых газов с требуемым качеством (уровнем чистоты), в заданном количестве, с наименьшими затратами сырья и энергии. Цель создаваемого технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением заключается в производстве индивидуального газа с требуемым уровнем чистоты, в заданном количестве, с наименьшими затратами сырья и энергии. Цель проектируемого аппарата (адсорбера) – осуществление типового циклического процесса адсорбции и десорбции с заданным уровнем энерго- и ресурсосбережения.

Научно-исследовательский проект – создание и исследование сложной ХТС, и в частности технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением как цикл научной деятельности включает в себя три основные фазы: фазу проектирования, технологическую фазу и фазу анализа результатов проектирования. Соответственно этому процесс создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением мы будем рассматривать в этой логи-

ческой структуре по этим трем фазам: проектирование исследования; проведение исследования, включая анализ и оформление его результатов [52].

Первая фаза – проектирование исследования в значительной степени осуществляется по общей для всех исследований схеме: замысел – выявление противоречия – постановка научной проблемы – определение объекта и предмета исследования – формулирование его цели – построение научной гипотезы – определение задач исследования – планирование исследования (составление временного графика необходимых работ). Логическая структура этой фазы общепризнанна. Она выработана на основе многовекового опыта научных исследований по всем отраслям знаний и является, очевидно, оптимальной.

Логика второй, собственно исследовательской, технологической фазы определяется практически целиком содержанием конкретного исследования.

Более однозначна логика построения третьей фазы – анализа результатов проектирования, оценки и самооценки результатов исследования.

Проект настоящего научного исследования – создание и исследование технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением. Попытаемся выстроить структуру стадий и этапов фазы проектирования этого научного исследования, подчиненную общей логике организации процесса продуктивной практической деятельности.

### **1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Процесс создания и исследования ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей на концептуальной стадии начинается с этапа выявления противоречий: что мешает установке адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением достичь высоких показателей эффективности функционирования: степени извлечения (концентрирования) продуктового газа с заданным уровнем чистоты, ресурсосбережения дорогостоящих адсорбентов и клапанов, энергосбережения при эксплуатации установки, себестоимости производства, прибыли от производства продуктового газа и др.

Детальный анализ наличной ситуации позволяет выявить комплекс противоречий. До настоящего времени не разработаны инженерные методы расчета равновесия многокомпонентных систем адсор-

бент–адсорбат, кинетики и динамики процессов адсорбции-десорбции для различных газовых систем; методы выбора оптимальных типов адсорбентов и вариантов аппаратурного оформления циклических адсорбционных процессов разделения и очистки газовых смесей, а также технологических режимов проведения этих процессов для конкретных условий применения; методика построения математических моделей для целей оптимизации циклических адсорбционных процессов; оптимальные конструктивные решения установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением и систем автоматического управления режимами их функционирования; экономичные алгоритмы принятия проектно-конструкторских решений при создании ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей в условиях частичной неопределенности информации, связанной с неполнотой имеющейся информации на этапе проектирования установки, с грубым (неточным) описанием (моделированием) отдельных стадий создаваемой установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с изменяющимся давлением, использованием упрощенных методик оценки (расчета) показателей эффективности (критериев оптимальности) функционирования установки. Среди них основным главным звеном, определяющим проблемную ситуацию, служит отсутствие части экспериментальных данных по свойствам разделяемых газовых систем, применяемых адсорбентов в аппаратурном оформлении, по равновесию систем адсорбент–адсорбат, кинетике адсорбции газовых систем в отдельном зерне адсорбента и динамике адсорбции в макрослое адсорбента, конструктивных решений и методов оптимизации циклических адсорбционных процессов, что и является научной проблемой настоящего исследования.

Поставив проблему научного исследования, определяем его объект и предмет. Объектом настоящего исследования являются циклические адсорбционные процессы и установки разделения и очистки газовых смесей, а предметом исследования – инженерные методы экспериментального исследования кинетики адсорбции газов гранулами адсорбента; методы расчета равновесия систем адсорбент–адсорбат, кинетики и динамики процессов адсорбции-десорбции в слое адсорбента при получении кислорода (из сжатого воздуха) и водорода (из синтез-газа и других водородсодержащих потоков газа); методика построения математических моделей для целей оптимизации циклических адсорбционных процессов; оптимальные конструктивные решения установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением и систем автоматического управления режимами их функционирования; экономичные алгоритмы

принятия проектно-конструкторских решений при создании ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей в условиях частичной неопределенности исходных данных для проектирования; методы теории процессов и аппаратов химической технологии, системного анализа и математического моделирования кинетики (процессов адсорбции и десорбции газовых смесей), статики и динамики циклических адсорбционных процессов разделения и очистки газовых смесей; методы оптимизации технологических режимов и конструктивных параметров установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

На основе объекта, предмета и выбранных подходов определяют цели создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Исходя из сформулированной выше научной проблемы в качестве цели научного исследования определим разработку:

1) аппаратно-программного комплекса для экспериментального и математического исследования кинетики и динамики циклических адсорбционных процессов разделения и очистки газовых смесей;

2) методологии проектирования ресурсосберегающих многоадсорберных установок разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением в условиях частичной неопределенности исходных данных для проектирования.

В качестве практической цели ставится задача создания промышленных образцов установки:

1) разделения сжатого воздуха и концентрирования кислорода (с чистотой от 45 до 95,5 об. % и выше);

2) разделения водородсодержащих газовых смесей и концентрирования водорода (с чистотой 99 об. % и выше).

Когда определена цель исследования, т.е. когда становится ясно, какого рода результаты могут быть получены в данном исследовании и какова их возможная структура, необходимо определить критерии оценки достоверности будущих результатов.

От критериев требуется возможно большее соответствие целям, сходство с ними. Но в то же время критерии не могут полностью совпадать с целями, поскольку они фиксируются по-разному. Цели просто называются, а целевые функции (критерии) должны быть выражены в тех или иных шкалах измерения.

Целевые функции (критерии эффективности) – важнейшая проблема вообще в любой деятельности. Критерии, по сути дела, отображают системы ценностей, которые несводимы друг к другу, и чаще

всего несравнимы между собой. Отсюда вытекает многокритериальность большинства практических задач проектирования научного исследования. Многокритериальность реальных задач связана с тем, что одну цель, как правило, не удастся выразить одним критерием. Возможны, конечно, случаи, когда единственный критерий отвечает требованиям практики.

Зачастую критерии бывает целесообразно разнести по трем составляющим: цель создаваемой ХТС – установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением; средства и способы ее реализации; отношения ХТС – установки адсорбционного разделения газовых смесей с внешней средой. Причем нередко критерии могут входить в противоположные отношения. Наиболее распространенными при анализе эффективности технологических процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением являются следующие критерии: технологические (степень извлечения (концентрирования) и чистота продуктового газа, производительность установки), экономические (прибыль от производства продуктового газа, приведенные затраты на производство, себестоимость продуктового газа и т.д.), качественные показатели: устойчивость и эффективность функционирования установки, надежность ее элементов и т.д., живучесть, совместимость с уже существующими системами, приспособляемость, гибкость, стойкость против морального старения, безопасность и т.д. Такие критерии, безусловно, полезны. Но их следует рассматривать скорее как основу для конкретного поиска в каждом конкретном случае. Отметим, что термин «оценка» используется в двух значениях – как результат «измерения» и как процесс.

Так, для оценивания погрешности получаемых и используемых для проектирования экспериментальных данных будем использовать дисперсию ошибки измерения, а для оценивания адекватности разрабатываемых математических моделей кинетики, статики и динамики технологического процесса адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением будем использовать среднюю квадратическую ошибку (СКО)  $\delta_m$ , которая не должна превышать желаемой погрешности  $\delta_j$  будущей математической модели. В ряде случаев экспериментальные данные  $x^3, y^3, \tilde{x}^3, \tilde{y}^3$  являются случайными величинами или ординатами случайных процессов  $x(\tau), y(\tau)$ , где  $\tau$  – время, но тогда и параметры  $b(x^3, y^3), b^*$  ММ, и численные решения  $y(\tau, \tilde{x}^3, b^*)$  уравнений ММ будут случайными, поэтому сравнивать случайное значение  $\delta_m$  с регулярным числом  $\delta_d$  неправомерно.

Для устранения этой некорректности введем следующее условие адекватности:

$$\text{если } \Pr\left\{\text{того, что } \left\| \tilde{y}^3 - y(\tau, \tilde{x}^3, b^*) \right\|_{L_2} < \delta_d \right\} \geq P_c \left. \right\},$$

где  $\Pr\{\cdot\}$  – символ вероятности, то ММ адекватна технологическому процессу адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением на базе данных  $\tilde{x}^3$ ,  $\tilde{y}^3$  с доверительной вероятностью  $P_c$ , обычно  $P_c \in (0,85; 0,95)$  (или  $P_c \in (0,95; 0,98)$ ).

Для практического использования условия требуется знание закона распределения случайной величины  $\left\| \tilde{y}^3 - y(\tilde{x}, b^*) \right\|_{L_2} - \delta_d$ , что позволяет с помощью статистических таблиц вычислять величину вероятности  $\Pr\{\cdot\}$ . Однако определить закон распределения по конечной выборке случайных чисел нельзя, поэтому конкретный «подходящий» закон задается субъективно из класса популярных распределений, например равномерное распределение, распределение Стьюдента, нормальное распределение,  $\chi^2$ -распределение и т.п.

Результат теоретического исследования – теория, концепция, теоретические построения-конструкции должны характеризоваться предметностью, полнотой, непротиворечивостью, интерпретируемостью, проверяемостью и достоверностью. Под термином «концепция» здесь понимается ведущая идея (основная мысль), которая развивается в совокупности концептуальных положений, используемых при создании и исследовании технологических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Критерии оценки достоверности результатов эмпирического (экспериментального) исследования должны быть объективными, валидными, нейтральными по отношению к исследуемому объекту и с достаточной полнотой охватывать все существенные характеристики исследуемого объекта.

Следующей стадией *фазы проектирования* научного исследования – создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением является стадия построения принципиально проверяемой гипотезы, объясняющей системные связи и закономерности функционирования и развития циклических процессов адсорбции и десорбции, осуществляемых в адсорбционных установках разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением,

по возможности не входящей в противоречие с ранее установленными фактами и научными положениями.

На основе определенной цели научного исследования и построенной гипотезы осуществляется конструирование исследования, включающее этапы определения его задач и планирования. Задачи исследования выступают как частные, сравнительно самостоятельные цели исследования в конкретных условиях проверки сформулированной гипотезы; они формулируются как относительно самостоятельные законченные части исследования, при их формулировании четко просматривается этапная, временная структура построения задач исследования. Итак, для достижения сформулированной выше цели исследования определим следующие задачи.

1. Разработка методологии создания и исследования циклических адсорбционных процессов и установок разделения и очистки газовых смесей (атмосферного воздуха и синтез-газа) и концентрирования кислорода (с чистотой от 45 до 95,5 об. % и выше) и водорода (с чистотой 99,0 об. % и выше).

2. Определение (экспериментальным методом или расчетным путем) физических свойств газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа и других водородсодержащих потоков), подлежащих разделению и очистке адсорбционным методом; равновесных характеристик систем газовая смесь–адсорбент, эффективности разделения газовой смеси в зависимости от равновесных характеристик адсорбента по ее компонентам; адсорбционных, механических и аэродинамических свойств цеолитовых адсорбентов типов А, X в целях их использования в установках адсорбционного разделения и очистки газовых смесей (сжатого воздуха, синтез-газа) с циклически изменяющимся давлением.

3. Экспериментальные исследования кинетики процессов адсорбции и десорбции азота, кислорода, диоксида и оксида углерода, водорода на гранулированных цеолитах в адсорбционной ячейке слоем толщиной в одно зерно; определение кинетических характеристик, коэффициента диффузии компонентов газовых смесей при переносе в пористой среде адсорбента; методы расчета кинетики адсорбции-десорбции.

4. Экспериментальные исследования динамики процессов адсорбции-десорбции при разделении газовых смесей (сжатого воздуха, синтез-газа) с циклически изменяющимся давлением.

5. Построение математических моделей динамики технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, анализ и оптимизация моделей.

6. Математическое моделирование переходных процессов (динамики) и установившихся режимов функционирования (статика), так называемого «стационарного периодического режима», установок разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, в англоязычной литературе – Cyclic Steady State (CSS)); исследование динамики неравновесной изотермической и неизотермической адсорбции.

7. Оптимальное проектирование технологических процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа) и извлечения кислорода и водорода в условиях частичной неопределенности исходных данных для проектирования.

Основными методами изучения процессов и аппаратов химической технологии, и в частности циклических адсорбционных процессов и установок разделения и очистки газовых смесей являются экспериментальный метод, методы физического и математического моделирования.

Экспериментальный метод исследования является основным способом изучения процессов и аппаратов химической технологии, и в частности, циклических адсорбционных процессов и установок разделения и очистки газовых смесей. В его основе лежит эксперимент (с применением приборов и специальных установок в лабораторных условиях или на действующей установке в реальных условиях с учетом воздействия случайных факторов производственной среды), представляющий собой научно-исследовательский опыт или наблюдение явления в точно учитываемых условиях, позволяющих следить за его ходом, управлять им, воспроизводить его каждый раз при повторении этих условий. Методология эксперимента включает общие принципы, структуру эксперимента, его постановку и последовательность этапов выполнения экспериментальных исследований.

Покажем схематически исследуемый объект исследования  $O_1$  на рис. 1.1, где  $x$  и  $y$  – входная (независимая) и выходная (зависимая) координаты или сигналы;  $y^3 = \bar{y} + \zeta$ ,  $\zeta$  – случайная помеха, влияющая на  $y$ .

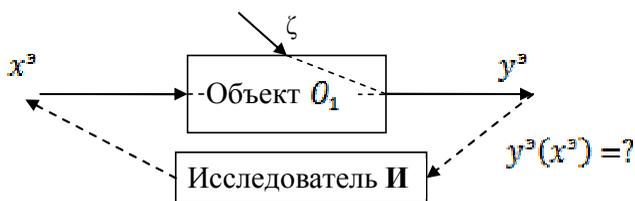


Рис. 1.1. Схема эксперимента

Исследователь **И** наносит некоторое экспериментальное воздействие  $x^3$  и наблюдает реакцию объекта  $y^3$ , т.е.  $y^3$  есть результат одного эксперимента, который может повторяться многократно при одинаковых и разных  $x_i^3$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , и получении соответствующих  $y_{ij}^3$ ,  $i = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2, \dots, k$ , реакций исследуемого объекта, здесь  $k$  – количество повторяющихся опытов при заданном  $x_i^3$ . Затем итоговые результаты эксперимента представляются в форме числовой таблицы или графика.

По завершении эксперимента возникают вопросы:

- Зачем исследователь проводил эксперимент?
- Что он хотел узнать об объекте?

Из большого числа возможных ответов можно выделить два обобщенных требования:

- 1) надо знать, что будет на выходе объекта при данном  $x_i$ ;
- 2) надо знать, как из данного  $x_i$  получается  $y_i$ .

Первое требование соответствует задаче прогнозирования выхода  $y$  при известном  $x$  из интервала изменений экспериментальных данных  $x_i^3$ ,  $y_{ij}^3$ ,  $i = 1, 2, \dots, N, j = 1, 2, \dots, k$ . Знание такой экспериментальной зависимости  $y^3(x^3)$  позволяет планировать работу объекта или конструировать аналогичные объекты. Кроме того, зависимость  $y^3(x^3)$  служит «сырьем» для построения прогностических математических моделей типа  $y = f(x, b)$ , где  $b$  – вектор эмпирических параметров.

Второе требование соответствует задаче определения механизма преобразования  $x^3$  в выход  $y^3$ . Решение ее значительно сложнее по сравнению с первой задачей. Более того, согласно философским представлениям, только экспериментальным путем нельзя определить «истинный» механизм превращения  $x$  в  $y$ . Для решения второй задачи требуется выдвижение той или иной теоретической гипотезы, а последующий анализ результатов эксперимента позволяет сформулировать одно из двух возможных утверждений:

- 1) нет оснований отклонять гипотезу;
- 2) нет оснований подтверждать гипотезу.

Так, например, определив экспериментальным методом изотерму адсорбции-десорбции газов и паров в диапазоне изменения относительного давления адсорбата, можно получить оценку структуры материала (емкость по извлекаемому компоненту, удельную поверхность, величину объема микро- и мезопор, структурную дифференциальную кривую распределения адсорбционного объема по диаметру пор). Высокоточными методами измерения адсорбционной активности являются объемный и весовой (по привесу массы адсорбата или убыли

количества адсорбата в ячейке после контакта с адсорбентом) методы. Эти методы требуют специального оборудования, в том числе глубокого вакуумирования материала, и продолжительного наблюдения при проведении исследования.

При применении экспериментального метода исследования важное значение приобретает планирование эксперимента – комплекс мероприятий, направленных на достижение максимальной точности измерений при минимальном количестве проведенных опытов и сохранении статистической достоверности результатов. Использование теории планирования эксперимента является одним из путей существенного повышения эффективности многофакторных экспериментальных исследований.

Такой подход обусловлен высокой стоимостью экспериментов, как физических, так и вычислительных при исследовании технологического процесса разделения и очистки газовой смеси с циклически изменяющимся давлением. При планировании активных экспериментов используются следующие принципы:

- 1) отказ от полного перебора всех возможных состояний исследуемого объекта;
- 2) сопоставление результатов эксперимента с величиной случайных помех;
- 3) рандомизация опытов;
- 4) оптимальное планирование эксперимента;
- 5) оценка элемента неопределенности, связанного с экспериментом, что дает возможность сопоставлять результаты, полученные разными исследователями.

На начальной стадии эксперимента, наблюдая за поведением объекта или протеканием явления, исследователь делает предположения о наличии некоторых взаимосвязей и закономерностей. В зависимости от цели исследования определяются величины – факторы, влияющие на свойства объекта и вид их взаимосвязи, строится план эксперимента. Правильно выбранный план позволяет не только уменьшить объем исследований, но и минимизировать влияние на результат исследования неучтенных, неконтролируемых факторов.

К факторам в активном эксперименте предъявляются определенные требования:

- 1) управляемость (установка заданных значений и поддержание постоянными в процессе опыта);
- 2) совместность (их взаимное влияние не должно нарушать процесс функционирования объекта);
- 3) независимость (уровень любого фактора должен устанавливаться независимо от уровней остальных);

4) однозначность (одни факторы не должны быть функцией других);

5) они должны непосредственно влиять на выходные параметры.

В планировании экспериментов применяются в основном планы первого и второго порядков. Особенность практически всех планов второго порядка состоит в том, что в них полный и дробный факторный эксперимент является ядром планирования. Существуют ортогональные и ротатабельные центральные композиционные планы. Наиболее универсальными являются ротатабельные планы; их применение с наибольшей вероятностью обеспечивает получение адекватных зависимостей критериев оптимальности от варьируемых факторов объекта исследования.

Метод физического моделирования применяется в тех случаях, когда анализ объекта исследования  $O_1$  показывает невозможность или трудность проведения на нем эксперимента. Тогда Исследователь создает удобный во всех отношениях другой объект  $O_2$ , называемый далее физической моделью объекта  $O_1$  (ФМО), в котором имеют место такие же однотипные физико-химические процессы, как и в объекте  $O_1$ . К физической модели объекта исследования можно отнести лабораторную или пилотную установку разного масштаба. Такая ФМО удовлетворяет всем требованиям Исследователя и он проводит на ней все необходимые эксперименты и получает результаты  $y_{\phi}^3, x_{\phi}^3$ , где нижний индекс «ф» означает принадлежность переменных  $x, y$  к ФМО.

По завершении эксперимента на ФМО возникают традиционные для науки вопросы:

– Будут ли полученные результаты  $y_{\phi}^3(x_{\phi}^3)$  эквивалентны интересующим Исследователя данным  $y^3(x^3)$ ?

– Можно ли по результатам  $y_{\phi}^3(x_{\phi}^3)$  прогнозировать выход  $y^3$  для исходного объекта  $O_1$ ?

Определенный ответ на такие вопросы дает теория подобия, позволяющая устанавливать «родство» разных технологических объектов, описываемых, однако, одним и тем же дифференциальным уравнением; при этом для подобных объектов все или некоторые характерные величины будут находиться в одинаковых взаимных отношениях. Условия полного или частичного геометрического/временного подобия задаются некоторыми безразмерными комплексами из характерных величин или числами типа  $R(x^3, y^3), R(x_{\phi}^3, y_{\phi}^3)$  (называемыми чаще всего критериями подобия) и если  $R(x^3, y^3) = R(x_{\phi}^3, y_{\phi}^3)$ , то для всех

подобных объектов по данным  $x_{\Phi}^3$ ,  $y_{\Phi}^3$  и  $x^3$  можно вычислить выход  $y^3$  реального объекта.

Действительно, по известным данным  $x_{\Phi}^3$ ,  $y_{\Phi}^3$  вычислим значение  $R(x^3, y^3) = c_1 > 0$ , затем для подобного реального объекта  $O_1$  получим критериальное уравнение  $R(x^3, y^3) = R(x_{\Phi}^3, y_{\Phi}^3) = c_1$ , из которого для любого  $x_1^3$  находим численное или аналитическое решение  $y_1^3 = \Phi(c_1, x_1^3)$ . В первом случае получим знакомую таблицу  $(x_i^3, y_i^3)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ ; во втором случае – формулу для вычисления  $y^3$  по известным  $x^3$  и  $c_1$ .

За кажущейся простотой теории подобия скрывается множество трудностей, неясностей, эвристик и нерешенных задач. Так, для успешного физического моделирования требуется знание типа дифференциального уравнения, описывающего исходный объект и сконструированную ФМО. Откуда нам известно, какое дифференциальное уравнение «спрятано» в исследуемом нами объекте  $O_1$ ? Если мы уже откуда-то знаем структуру этого уравнения, то давайте решим задачу параметрической идентификации, найдем параметры дифференциального уравнения и затем по нему определим искомые данные  $y(x)$ . Но этот прием невозможен, так как для параметрической идентификации уравнения нужны данные  $y^3(x^3)$  с исходного объекта  $O_1$ , а их получить нельзя. Следовательно, тип и структуру уравнения надо определить по литературным источникам, в которых приводятся результаты ранее проводившихся экспериментальных исследований исходных объектов  $O_1$ , но эти знания/данные мало полезны для вновь создаваемых (проектируемых) объектов.

Сущность методологии математического моделирования состоит в замене исследуемого объекта  $O_1$  его «образом» – математической моделью и в дальнейшем изучении модели с помощью реализуемых на ЭВМ вычислительно-логических алгоритмов (пакетов прикладных программ). Этот «третий метод» познания (конструирования, проектирования) сочетает в себе многие достоинства как теории, так и эксперимента.

Можно выделить следующие функции моделирования: дескриптивную, прогностическую и нормативную.

Дескриптивная функция заключается в том, что за счет абстрагирования модели достаточно просто объяснить наблюдаемые на практике явления и процессы. Успешные в этом отношении модели становятся компонентами научных теорий и являются эффективным средством отражения содержания последних (поэтому познавательную

функцию моделирования можно рассматривать как составляющую дескриптивной функции).

Прогностическая функция моделирования отражает его возможность предсказывать будущие свойства и состояния моделируемых процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, т.е. отвечать на вопрос «что будет?».

Нормативная функция моделирования заключается в получении ответа на вопрос «как должно быть?» – если, помимо состояния процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, заданы критерии оценки ее состояния, то, формулируя задачу оптимизации, возможно не только описать существующую систему, но и построить ее нормативный образ – желательный с точки зрения Исследователя, интересы и предпочтения которого отражены используемыми критериями. Нормативная функция моделирования тесно связана с формулировкой и решением задач управления для ответа на вопрос «как добиться желаемого (состояния, свойств системы и т.д.)?».

Для того чтобы создаваемая модель соответствовала своему назначению, необходимо, чтобы она отвечала ряду требований, обеспечивающих ее функционирование. Невыполнение этих требований лишает модель ее модельных свойств. Первым таким требованием является ее ингерентность, т.е. достаточная степень согласованности создаваемой модели с внешней средой, в которой ей предстоит функционировать.

Другой аспект ингерентности модели состоит в том, что в модели должны быть предусмотрены не только «стыковочные узлы» с внешней средой (интерфейсы), но и, что не менее важно, в самой среде должны быть созданы предпосылки, обеспечивающие функционирование процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Количественной мерой первого критерия может служить продолжительность построения математической модели, которая варьируется от нескольких недель до нескольких месяцев для математических моделей процессов и различных (многоадсорберных) установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением. Удобство использования ММ можно оценивать частотой ее применения в задачах моделирования процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением или затратами вычислительных ресурсов на получение численных решений уравнений математической модели. Третий критерий имеет количественную шкалу, на которой располагаются оценки сред-

ней квадратической ошибки и/или среднего квадрата ошибки. Можно подозревать почти линейную зависимость первого и второго критерия, но имеются примеры и отсутствия такой связи. Удобства использования математической модели и уменьшение ее трудоемкости, вероятнее всего, будут снижать ее точность.

Введенные критерии качества математической модели будут полезны при принятии субъективных решений на различных этапах построения математической модели процессов и многоадсорберных установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Математическую модель технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением условно будем обозначать некоторым нелинейным оператором (нелинейной вектор-функцией):

$$F(x, u, d, y, b) = 0, \quad (1.1)$$

устанавливающим связь между входными (независимыми) координатами  $x = \{x_j, j = \overline{1, m}\} \in X$  и режимными (управляющими) переменными  $u = \{u_i, i = \overline{1, n}\} \in U$  из ограниченных замкнутых множеств  $X, U$  числовых пространств  $E^m$  и  $E^n$ ,  $m < n$ ; выходными координатами  $y = \{y_i, i = \overline{1, n}\} \in Y$  из ограниченного открытого множества  $Y$  числового пространства  $E^n$ ; конструктивными параметрами (размерами)  $d = \{d_l, l = \overline{1, p}\} \in D$  технологического оборудования установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением из ограниченного замкнутого множества  $D$  числового пространства  $E^p$ ; физико-химическими параметрами  $b = \{b_p, p = \overline{1, r}\} \in B$  из замкнутого множества  $B$ ; здесь  $F(\cdot) = \{F_i(\cdot), i = \overline{1, n}\}$  – нелинейная по  $x, u$  вектор-функция, дважды непрерывно дифференцируемая по аргументам  $x, u, d, y$  и параметру  $b$ . Заметим, что нелинейная вектор-функция  $F(\cdot)$  также включает в себя дифференциальные или конечные уравнения в векторной форме; вектор параметров/коэффициентов  $b$  пока неизвестен и в дальнейшем подлежит определению по экспериментальным данным  $x^3, y^3$ . Неизвестна пока и структура  $F(x, u, d, y, b)$  уравнений математической модели, которую придется выбирать, опираясь при этом на гипотетические знания, аккумулированные в физико-химической модели (ФХМ) технологического процесса «адсорбция–десорбция» с циклически изменяющимся давлением.

Обобщенная процедура построения абстрактной математической модели (1.1) состоит из следующих пяти этапов.

1. Получение структуры  $F(x, u, d, y, b)$ .
2. Получение экспериментальных данных  $x^3, y^3$  и  $\tilde{x}^3, \tilde{y}^3$  об исследуемом технологическом процессе.
3. Определение вектора параметров  $b^* = b(x^3, y^3)$  или параметрический синтез математической модели.
4. Анализ адекватности математической модели  $F(x, u, d, y, b^*) = 0$  технологическому процессу на данных  $\tilde{x}^3, \tilde{y}^3$ .
5. Обеспечение адекватности ММ.

На каждом этапе данной процедуры требуется решать одну или несколько частных задач, используя при этом разные методы/способы или алгоритмы решения.

Конструированные таким образом аналитические математические модели будем использовать для решения задач оптимизации режимов работы и расчета оптимальных конструктивных параметров технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Любая оптимизационная задача должна быть поставлена корректно по Адамару. Такая задача должна быть разрешимой, иметь единственное решение и являться устойчивой (в том смысле, что сколь угодно малые вычислительные погрешности слабо влияют на точность решения). Если хотя бы одно из этих требований не выполняется, то задача считается некорректно поставленной и нуждается в регуляризации, т.е. в преобразовании ее постановки к корректному виду. Далее при описании различных постановок оптимизационных задач будем по возможности учитывать выполнимость условий корректности.

При проектировании/расчете технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением часто используют так называемую неопределенную («неточную») информацию о физико-химических параметрах, характеристиках исходных/«сырьевых» веществ, конструктивных/геометрических показателях фрагментов технологического оборудования, внешних условиях эксплуатации производства, финансовых/стоимостных данных и т.п., что опосредованно оказывает заметное влияние на качество функционирования установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, характеризуемое известными технико-экономическими показателями, например выходом целевого продукта, себестоимостью продукции, прибылью, приведенными затратами и другими показателями. Количественный учет ряда указанных «неточных»/случайных факторов составляет суть оптимизации режимных и конструктивных параметров технологического процесса и установки адсорбционного разделения

газовых смесей с циклически изменяющимся давлением в условиях частичной (неполной) неопределенности.

Координату  $x$  можно представить в форме  $x_n + \Delta x$ , где  $x_n$  – заданная нагрузка по «сырью» на технологический процесс,  $\Delta x$  – неопределенная знакопеременная составляющая, такая, что  $\|\Delta x\| < \|x_n\|$  или даже  $\|\Delta x\| \ll \|x_n\|$ ; вектор-параметр  $b$  также можно представить в форме  $\bar{b} + \Delta b$ , где  $\bar{b}$  – «точная» или заданная составляющая, а  $\Delta b$  зависит от случайной компоненты  $\Delta x$ , изменений показателей внешней среды (температуры, влажности, давления и т.д.). Для удобства дальнейшего изложения материала объединим неопределенные параметры  $x_n + \Delta x$  и  $\bar{b} + \Delta b$  в вектор  $\xi$  и будем считать, что  $\xi$  принадлежит некоторой области неопределенности  $\Xi = \{\xi_p : \xi_p^- \leq \xi_p \leq \xi_p^+\}$ ,  $p = \overline{1, n_\xi}$ , из числового пространства  $E^{n_\xi}$ . Мы можем рассматривать  $F(x, u, d, y, b) = 0$  как систему нелинейных уравнений для определения  $y$ ; следовательно,  $y$  – неявная функция переменных  $d, u$  и  $\xi$ :  $y = (d, u, \xi)$ .

В этом случае задача оптимизации режимных и конструктивных параметров установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением будет формулироваться как аргументная задача оптимизации режима стационарного периодического процесса работы установки; а оптимальный «статический» режим, найденный решением такой задачи, может быть реализован с помощью системы автоматической стабилизации.

Типовая оптимизационная задача содержит следующие компоненты: критерий оптимальности  $I(u, d)$ , режимные переменные  $u$ , множество  $U$  допустимых управляющих переменных, связи  $F(u, d, y, \xi) = 0$ , ограничения  $g_j(u, d, y, \xi) \leq 0$ ,  $j = \overline{1, m}$ , а также, собственно, математическую постановку задачи.

Содержательные постановки оптимизационных задач и методы их решения зависят от математических свойств вышеуказанных компонентов.

В оптимизационных задачах критерий оптимальности задается Исследователем, например технико-экономическим показателем типа степени извлечения (концентрирования)  $\varphi(x_n, u, d, y(\xi))$  или приведенных затрат на производство продуктового газа. Поскольку в функцию  $\varphi(x_n, u, d, y(\xi))$  входит вектор случайных неопределенных параметров  $\xi$ , то в качестве целевой функции математического проектирования выберем среднее значение степени извлечения или себестоимости  $M_\xi(\varphi(x_n, u, d, y(\xi)))$  продуктового газа, где  $M_\xi(\cdot)$  – символ математиче-

ского ожидания. В этом случае критерий оптимальности  $I(d, u)$  в зависимости от условий задачи записывается в форме  $I(d, u) = M_{\xi}(\varphi(x_{in}, u, d, y(\xi)))$ , где  $y(\xi)$  есть решение системы уравнений связи  $F(u, d, y, \xi) = 0$ .

Математические свойства критерия  $I(d, u)$  (непрерывность, дифференцируемость, выпуклость (строгая и сильная)) и множества  $U$  (замкнутость, выпуклость) имеют существенное значение для обоснованной (корректной) постановки и решения оптимизационной задачи. Однако выявление таких свойств критерия, как степень выпуклости, разрешимость, единственность экстремума и т.п., в большинстве оптимизационных задач вызывает значительные трудности математического характера. Вследствие этого при решении прикладных задач оперируют не только с указанными свойствами критерия, но и с субъективными понятиями/терминами: «плохоорганизованный» и «трудновычислимый» критерий.

К первым критериям относятся «овражные» функции, характеризующиеся существенным различием (на несколько порядков) частных производных  $\partial I(u)/\partial d_i$ ,  $\partial I(u)/\partial d_k$ ,  $l = 1, k, i = 1, n$  по разным аргументам  $d_i, u_i$ . К этим же критериям относятся невыпуклые функции с большим числом стационарных управлений (точек) и/или множеством «мелких» минимумов, «глубина» которых может быть соизмерима с погрешностью вычисления  $I(d, u)$ . Наконец, плохоорганизованными называют критерии, имеющие «плато» – участки поверхности с  $\|\text{grad}I(d, u)\| \approx 0$ , при этом из-за неточности вычисления  $I(d, u)$  и  $I'(d, u)$  нельзя утверждать/отвергать выпуклость критерия.

При численном решении оптимизационных задач важное значение имеют затраты процессорного времени на одно вычисление  $I(d, u)$  и/или  $I'(d, u)$ . Трудновычислимый критерий характеризуется большими затратами процессорного времени на расчет  $I(d, u)$ , заданного алгоритмом вычисления, требующим, например, предварительного интегрирования дифференциальных уравнений (связей) или решения конечных равенств (ограничений).

К трудновычислимым критериям относятся функции  $I(d, u)$ , определение производных  $I'(d, u)$  и  $I''(d, u)$  которых оказывается более трудоемким, чем расчет  $I(d, u)$ . Знание трудоемкости вычисления  $I(d, u)$  и его производных определяет во многом выбор методов/алгоритмов решения оптимизационных задач.

При создании технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением должны быть удовлетворены некоторые проектные ограничения (требования технического задания на проектирование)  $g_j(u, d, y, \xi) \leq 0$ ,

$j = \overline{1, m}$ , связанные с обеспечением требуемого качества выпускаемой продукции и заданной производительности технологического процесса, безопасности функционирования и экологической безопасности производства и др. Ограничения  $g_j(u, d, y, \xi) \leq 0$ ,  $j = \overline{1, m}$ , должны выполняться несмотря на наличие неопределенности  $\xi$ .

Последним этапом стадии конструирования научного исследования – создание и исследование технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением является создание программы (методики) реализации гипотезы (концепции) создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с изменяющимся давлением на практике. Программа – это конкретный план действий по реализации концепции в определенных условиях и в установленные (определенные) сроки. Построение программы начинается с операции «определения основных шагов»; определение шагов составляет начальную, наиболее обобщенную часть программы, которая потом разворачивается в укрупненный и, наконец, в детальный план. При детальном планировании широко применяется теория графов; язык графов оказывается удобным для моделирования сложных ХТС, и в частности многоадсорберных установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением.

Детальный график, независимо от размеров проекта и его сложности, должен включать: все ключевые события и даты; точную последовательность работ. Логика их выполнения должна быть зафиксирована с помощью сетевого графика (сетевой диаграммы). Сетевой график позволяет проследить все виды зависимостей между работами и взаимосвязь событий реализации. График служит основой для определения этапов и прочих временных интервалов по реализации выбранной концепции создания и исследования установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением. Кроме того, он позволяет при необходимости определять потребности в ресурсах для каждой из частей, фрагментов или событий процесса реализации выбранной концепции. Для оптимизации сетевых графиков применяют методы календарно- сетевого планирования и управления, позволяющие распределить ограниченные ресурсы между работами проекта таким образом, чтобы он был завершен за минимальное время.

При разработке детального графика реализации модели создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давле-

нием удобно также использовать так называемую диаграмму Ганта – горизонтальную линейную диаграмму, на которой задачи реализации модели создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися календарными датами начала и окончания выполнения работ, а также, возможно, другими временными параметрами и, быть может, указанием взаимосвязи работ, используемых в них ресурсов и т.д.

Последняя стадия *фазы проектирования* научного исследования – *стадия технологической подготовки* процесса реализации математической модели технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением на практике. Она заключается в подготовке рабочих материалов, необходимых для реализации: учебно-программной документации, методических разработок, программного обеспечения, материальных ресурсов, математических, информационных, языковых средств и др.

*Технологическая фаза* проекта научного исследования заключается в практической реализации концепции создания и исследования установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением посредством:

1) изучения и разработки процессов и аппаратов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, включая адсорбционное равновесие, кинетику, гидродинамику, процессы массо- и теплообмена в зерне и слое адсорбента;

2) разработки теории моделирования, оптимизации и масштабирования процессов и аппаратов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением;

3) совершенствования аппаратурного оформления циклических технологических процесса и установок разделения и очистки газовых смесей с позиций энерго- и ресурсосбережения с использованием современных методов теории процессов и аппаратов химической технологии, системного анализа, математического и физического моделирования, методов оптимизации режимных и конструктивных параметров установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением в условиях частичной неопределенности исходных данных;

4) решения задач совершенствования и создания эффективных технологических многоадсорберных схем адсорбционного разделения и очистки газовых смесей на основе использования современных технологий, машин и аппаратов, формирующих предпосылки эффективного управления и автоматизации производства.

В ходе проведения исследования осуществляется непосредственная проверка построенной научной гипотезы и концепции создания технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовой смеси с циклически изменяющимся давлением на стадии конструирования и технологической подготовки исследования комплексом рабочих материалов и оборудования.

Стадия проведения исследования включает два этапа: теоретический этап (анализ и систематизация литературных данных, отработка понятийного аппарата, построение логической структуры теоретической части исследования) и эмпирический этап – проведение опытно-экспериментальной работы.

Опытно-экспериментальная работа, занимая, как правило, значительную, а подчас и большую часть бюджета времени, служит лишь для подтверждения или опровержения предварительно сделанных им теоретических построений, начиная с гипотезы и концепции создания и исследования технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовой смеси с циклически изменяющимся давлением.

Последней, завершающей фазой любого проекта является *анализ результатов проектирования научного исследования*. Технологическая фаза проекта завершается реализацией спроектированной установки адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением на практике. Теперь необходимо *проанализировать результаты* – «обратиться назад»: осмыслить, сравнить, оценить исходные и конечные состояния объекта своей продуктивной деятельности – итоговой оценки (самооценки результатов) реализации проекта.

## **1.2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ И ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ГАЗ–ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

Адсорбционная техника в разные периоды базировалась на применении разных адсорбентов: до Первой мировой войны – на углеродных адсорбентах, до Второй мировой войны – на активных углях и силикагелях, после Второй мировой войны и до настоящего времени не просто прогресс, но в ряде областей техническая революция связана с применением синтетических цеолитов [53]. В работах Баррера и Брука были определены пути промышленного получения уникальных алюмосиликатных адсорбентов-цеолитов, обладающих не только высокой избирательностью адсорбции, но и способностью разделять вещества, используя различия в размерах и форме молекул; в промышленном масштабе синтетические цеолиты общего назначения начали изготавливаться в США с 1955 г., в России – с 1964 г.

Подбором соответствующего адсорбента адсорбционному процессу может быть придана как избирательность, так и универсальность. Универсальными являются адсорбционные процессы, используемые при подготовке воздуха к низкотемпературному разделению (извлекаемые компоненты – вода, диоксид углерода, ацетилен), природного газа к транспорту (извлекаемые компоненты – вода, диоксид углерода, сульфид водорода), получении экзотермической контролируемой атмосферы и т.д.

В подавляющем большинстве адсорбционных процессов для регенерации адсорбента к нему подводят тепло. Разработанные во второй половине XX в. установки короткоцикловой безнагревной адсорбции работают без подвода тепла, благодаря чему интенсивность их значительно выше интенсивности обычных установок с политропным режимом. С помощью таких установок решают задачу концентрирования водородсодержащей смеси (выделение водорода) и разделения газовой смеси ее на компоненты (воздух – на азот и кислород).

На развитие адсорбционной техники большое влияние оказали модели, описывающие адсорбционное равновесие в широкой области рабочих условий; развитие теории термодинамики адсорбции; разработка теории и основ расчета кинетики адсорбции и десорбции; разработка теории массопереноса применительно к основным типам адсорбционных процессов.

### 1.2.1. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЕНТОВ И АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Любое твердое вещество обладает поверхностью и, следовательно, потенциально является адсорбентом; однако в технике используют твердые адсорбенты с сильно развитой внутренней поверхностью (объемом пор) [54].

Структура адсорбентов, представляющих собой пористые материалы, существенно влияет на равновесные распределения молекул, ход фазовых превращений и динамические процессы, протекающие внутри пористых тел. Пористость связывают с наличием в объеме твердого тела как характерного и относительного постоянного его свойства – дискретного свободного объема, который может быть разделен на элементарные структурные элементы – поры, отличающиеся размером, формой, характером связи между собой и формирующие чаще всего непрерывную в пространстве открытую пористую структуру твердого тела [55].

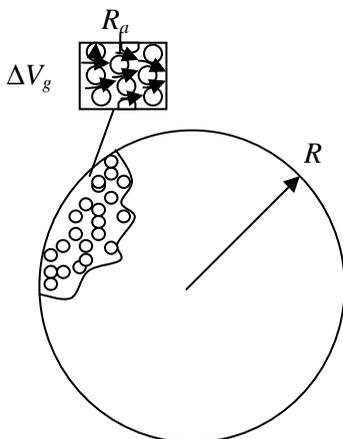
Пористость  $F_p$  определяют как долю объема твердого тела, занятого свободным объемом  $V_c$ , т.е.  $F_p = V_c/V = 1 - F_m$ ,  $F_m = V_m/V$ ,  $V_m$  – объем твердого скелета или матрицы твердого тела [56].

Если в качестве критерия сравнительной оценки пористости можно рассматривать параметр  $\zeta = F_p/F_m$ , то малопористыми удобно считать среды, у которых  $\zeta \leq 1$  и  $F_p \leq 0,5$ , а высокопористыми – в случае  $\zeta > 1$  и  $F_p > 0,5$ . Верхняя граница пористости на практике лимитируется пределом сохранения устойчивой связности структурных элементов по всему объему твердой части, выше которого наступает ее разрушение; реально это определяется значениями  $F_p \sim 0,7 \dots 0,9$ . Нижнюю границу можно оценивать по тому вкладу, который вносит пористость в изменение свойств пористого тела, таких как диффузионная проницаемость, гидродинамическое сопротивление, фильтрующая способность, адсорбционные свойства, развитая внутренняя поверхность, теплопроводность и т.д. Как правило, ощутимое проявление указанных свойств в природных и синтетических пористых материалах начинается со значений пористости  $F_p > 0,1$  [56].

Большинство пористых материалов предложено описывать набором моделей, наибольшее практическое применение из которых нашли глобулярная модель и модель полых цилиндров (капиллярные модели). Основными параметрами глобулярной структуры служат радиус глобулы и координационное число упаковки глобул в надмолекулярную структуру (или число контактов с соседними глобулами) [57]. Наиболее плотными являются гексагональная и кубическая гранецентрированная упаковки ( $F_p = 0,2595$ ); затем идут кубическая объемноцентрированная ( $F_p = 0,3198$ ); кубическая ( $F_p = 0,4764$ ) и тетраэдрическая упаковки ( $F_p = 0,6599$ ).

В капиллярных моделях свободный объем представляют как совокупность капилляров различного сечения, протяженности и ориентации в пространстве. В простейшем случае пористая структура реального тела эквивалентна модельной структуре с непересекающимися капиллярами цилиндрической формы. Модель параллельных независимых капилляров с постоянным сечением не учитывает, однако, естественных для реальных структур непрямолинейности пор и их гофрировки. Такие свойства рассматриваются в более сложных серийных капиллярных моделях, в которых основные метрические характеристики – радиус пор, их протяженность, извилистость могут иметь и случайный характер.

Наиболее полно пористую структуру большинства материалов отражают решетчатые модели с регулярной и случайной топологией и ветвящиеся модели. В регулярной решетчатой модели пористая среда представляется в виде правильной двухмерной и трехмерной сетки, узлы которой соединяются порами постоянного сечения.



**Рис. 1.2. Модель бидисперсного сорбента и ее геометрические размеры:**  
 $R$  – размеры зерна;  $R_a$  – характерный размер микропористых зон

Бидисперсные модели отражают наличие разномасштабных пористых каналов [58]. Гранула сорбента состоит из большого количества хаотически расположенных микропористых зон, промежутки между которыми образуют транспортную систему (рис. 1.2).

Микропористые зоны непосредственно не связаны между собой, поэтому кинетика их заполнения зависит только от изменения концентрации сорбата в транспортных зонах. В общем случае перенос адсорбата в микропористые зоны и диффузия вглубь гранулы по транспортным порам развиваются как два параллельных взаимовлияющих процесса. Считается, что все микропористые зоны имеют одинаковую форму и равный характерный размер. Такое же допущение примем по отношению к форме и размеру гранул сорбента [55].

Опыт исследования самых разных пористых материалов выделил набор основных параметров пористой структуры, который оказывается необходимым для решения практических задач: общий объем пор, характеристические размеры пор и распределение их по размерам, внутренняя поверхность пористой системы. Следует отметить два подхода к классификации пор. Так, в работе [59] критерием разделения служит принцип относительности размеров пор и основных элементов структуры скелета пористого тела. Поры, размеры которых значительно превышают элементы структуры (более нескольких микрометров), предложено называть макропорами. При этом микропоры соизмеримы с элементами структуры ( $10^2 < r < 10^3$  нм), а поры, существенно меньшие структурных частиц, относятся к субмикропорам  $< 100$  нм). Среди

последних отдельно выделяются более мелкие ультрапоры  $<1...2$  нм, которые могут располагаться внутри самих структурных элементов пористой матрицы.

Для высокопористых систем академиком М. М. Дубининым предложена иная классификация пор, основанная на различии механизмов адсорбционных явлений, протекающих в порах, значительно отличающихся по размерам [60, 61].

В общем случае пористость дисперсных систем складывается из макропор, мезопор и микропор. Размеры макропор превышают 100 нм, их удельная поверхность очень мала  $\sim 0,5...2,0$  м<sup>2</sup>/г и величиной адсорбции в макропорах обычно пренебрегают. Макропоры играют роль крупных транспортных артерий в зернах адсорбентов.

Границы линейных размеров мезопор находятся в интервале от 1,6 до 100 нм, что соответствует пределу применимости уравнения капиллярной конденсации Томсона (Кельвина). Мезопоры обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекают вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации [55].

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому систему микропористый адсорбент+адсорбат можно рассматривать как однофазную. Для такой системы при любой природе взаимодействий адсорбируемых молекул с поверхностью адсорбционное поле создается во всем объеме микропор и адсорбция в них протекает по механизму объемного заполнения [62 – 64]. Нижним пределом радиуса микропор можно считать значение  $\sim 0,13$  нм, отвечающее критическому диаметру молекулы He (0,26 нм), проникающей практически во все пустоты твердого тела. Максимальный размер микропор по энергетическим расчетам дисперсионного взаимодействия зависит также от критического диаметра  $d_{кр}$  молекулы и отвечает эквивалентному радиусу, равному  $0,25d_{кр}$ . Обычно основной объем микропор заключается в интервале эквивалентных радиусов от 0,5 до 1,6 нм.

Все адсорбенты в соответствии с преобладающим размером пор можно разделить на три структурных класса: макропористые, мезопористые и микропористые.

*Цеолиты для разделения воздуха.* Среди факторов, влияющих на адсорбционную активность цеолитов по азоту, в первую очередь, следует назвать количество катионов в цеолите и их доступность для молекул адсорбата [65 – 67]. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от общего числа катионов: чем оно больше, тем больше катионов будет располагаться в доступных местах. Количество катио-

нов в цеолите сильно зависит от соотношения Si/Al, при понижении которого оно возрастает.

*Изотермы адсорбции.* Взаимодействие молекул газов и паров с твердым телом приводит, как правило, к поглощению молекул из объемной фазы, которые накапливаются либо в поверхностном слое, либо в объеме [68].

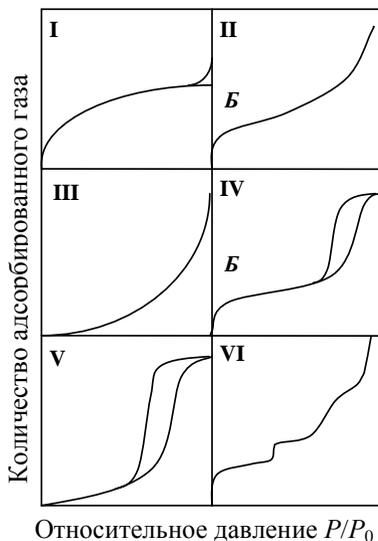
В качестве характеристики адсорбционных свойств твердых тел используют зависимость адсорбционной способности от давления при постоянной температуре – изотерму адсорбции. При этом количество поглощенного твердым телом газа пропорционально массе  $m$  образца и зависит от температуры  $T$ , давления газа  $P$  и природы как твердого тела, так и газа. Уравнение изотермы сорбции, выражающее соответствие между количеством адсорбированного газа  $n$  (числом молей) и давлением или относительным давлением при постоянной температуре, имеет следующий вид:  $n = f(P)_{T, \text{газ, твердое тело}}$  или  $n = f(P/P_0)_{T, \text{газ, твердое тело}}$  при  $T < T_{\text{кр}}$ , где  $P_0$  – давление насыщенных паров адсорбтива в объемной фазе,  $T_{\text{кр}}$  – критическая температура газа в объемной фазе.

В реальных процессах очистки и разделения веществ влияние адсорбции сопутствующих веществ, а также кинетические факторы могут вызвать необходимость внести коррективы в определение адсорбционной способности по изотермам чистых компонентов. Однако во всех случаях практического использования адсорбционного метода изотерма адсорбции является основной характеристикой адсорбента и определяет выбор оптимальных рабочих условий процесса [53].

Множество изотерм физической адсорбции, полученных для разных различных твердых тел, предложено классифицировать на шесть типов (рис. 1.3).

В мезопорах промышленных адсорбентов при высоких относительных давлениях фазовый переход происходит по механизму капиллярной конденсации.

Адсорбция паров в этом случае описывается изотермами с петлей гистерезиса (изотермы IV и V): при данном относительном давлении точки изотерм, полученные при последовательном понижении давления (т.е. при десорбции), лежат выше точек, полученных при повышении давления (т.е. при адсорбции). Координата точки перегиба зависит и от вида адсорбента, и от типа адсорбтива. До этой точки адсорбционная способность растет в результате развития полимолекулярной адсорбции; затем адсорбция вещества начинает происходить в результате конденсации пара в мезопорах-капиллярах, смачиваемых адсорбатом. Смачивающая жидкость образует в капилляре вогнутый мениск, давление пара над которым меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью. В результате конденсация наступает при



**Рис. 1.3. Пять типов изотерм адсорбции (I – V), полученных по классификации [69], и ступенчатая изотерма (тип VI) [68]**

$P/P_0 < 1$ ; при относительном давлении, равном 1, мезопоры целиком заполнены адсорбатом.

Существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-либо определенному типу [68].

На основании экспериментального измерения изотерм адсорбции до настоящего времени делается большинство заключений о свойствах пористых материалов: определение удельной поверхности (на основании изотермы Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [70]) и распределения пор по размерам, используя методы, основанные на уравнении Кельвина.

Первой теоретической изотермой адсорбции является изотерма, полученная Ленгмюром на основе кинетического рассмотрения процессов адсорбции и десорбции. В основу уравнения положено представление о существовании дискретных адсорбционных центров на поверхности адсорбента, с которыми осуществляется динамическое взаимодействие молекул адсорбтива. Единица удельной поверхности содержит вполне определенное число мест локализации  $N_s$  молекул из газовой фазы. Величине  $N_s$  соответствует максимальный объем монослоя  $V_1$  адсорбированного пара. Обозначая через  $a$  степень заполнения поверхности  $a = N/N_s$ , уравнение Ленгмюра можно записать как

$$a = bP/(1 + bP), \quad (1.2)$$

где коэффициент  $b$  выражается через отношение константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции или через отношение статистических сумм молекул в адсорбированном состоянии  $F$  и в паровой фазе  $F_0$ , если используется статистическая термодинамика для получения уравнения Ленгмюра;  $b = \beta F \exp(\beta q)/F_0$  [71],  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $q$  – энергия связи молекул с поверхностью твердого тела.

В области малых заполнений или при малых давлениях, когда  $bP \ll 1$ , уравнение (1.2) упрощается и переходит в уравнение Генри:

$$a = bP,$$

поэтому часто коэффициент  $b$  называют коэффициентом Генри.

Для однокомпонентной объемной фазы, пропускаемой через слой адсорбента, величина адсорбции может быть рассчитана с помощью уравнений Ленгмюра–Фрейндлиха [3]:

$$a = \frac{b_1 e^{b_2/T_a} P}{1 + b_3 e^{b_4/T_a} P}, \quad a = \frac{(b_1 - b_2 T_a) b_3 e^{b_4/T_a} P}{1 + b_3 e^{b_4/T_a} P}, \quad (1.2a)$$

где  $T_a$  – температура адсорбента;  $P$  – парциальное давление компонента в объемной фазе;  $b_j$ ,  $j = 1, 4$  – параметры уравнения Ленгмюра–Фрейндлиха.

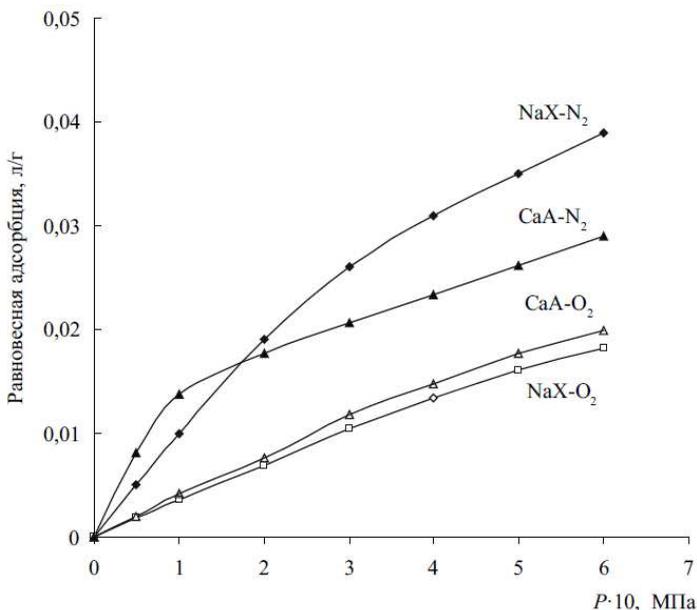
В случае многокомпонентных газовых смесей задача расчета адсорбции того или иного компонента смеси заметно усложняется, поскольку адсорбция одного компонента может влиять на интенсивность адсорбции другого компонента. В этом случае используются изотермы чистых компонентов при соответствующих парциальных давлениях или концентрациях, что допустимо, когда адсорбция происходит на «активных центрах» адсорбента.

Уравнения Ленгмюра и Ленгмюра–Фрейндлиха для многокомпонентных газовых смесей имеют следующий вид [3]:

$$a_i = \frac{b_{1,i} P_i}{1 + \sum_j b_{2,j} P_j}, \quad a_i = \frac{b_{1,i} e^{b_{2,i}/T_a} P_i}{1 + \sum_j b_{3,j} e^{b_{4,j}/T_a} P_j},$$

$$a_i = \frac{(b_{1,i} - b_{2,i} T_a) b_{3,i} e^{b_{4,i}/T_a} P_i}{1 + \sum_j b_{3,j} e^{b_{4,j}/T_a} P_j}.$$

На рисунке 1.4 приведены изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA (производства ЗАО «Нижегородские сорбенты»), полученные в РХТУ им. Д. И. Менделеева [72].



**Рис. 1.4. Изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолитах NaX и CaA при 20 °С**

Изотермы адсорбции кислорода линейны практически во всем изученном интервале давлений. Изотермы адсорбции азота линейны лишь на начальном участке (до 0,1 МПа), а далее приобретают выпуклую форму. Как видно из рис. 1.4, цеолит CaA имеет более высокую, чем цеолит NaX, равновесную емкость по азоту только в области низких парциальных давлений (до 0,15 МПа). По совокупности факторов, в число которых входят величина равновесной емкости и скорость адсорбции, в современной технике адсорбционного разделения воздуха преимущественно используют цеолиты типа X; цеолит CaA более эффективен при использовании в вакуумном процессе разделения воздуха.

Более эффективные Li-содержащие и низкремнистые цеолиты (типов LiX, LiMe<sub>2</sub>X, LiMe<sub>3</sub>X и LSX) обладают максимальной емкостью по азоту при одновременном сохранении приемлемого коэффициента разделения смеси азот-кислород, что позволяет увеличить выход кислорода и способствует сокращению капитальных и эксплуатационных затрат на технологическое оборудование [73 – 77].

*Теория объемного заполнения микропор.* Принципиальное различие адсорбционных явлений, протекающих в микропорах и на поверхности мезо- и макропор, требует различных теоретических подходов

при их описании и интерпретации. Все существующие теории физической адсорбции исходят из одного и того же физического образа – представления о геометрической поверхности раздела фаз, на которой происходит адсорбция с образованием одного или нескольких последовательных адсорбционных слоев [53].

Представление о микропорах как об областях пространства в твердом теле, соизмеримых по размерам с адсорбируемыми молекулами, позволяет утверждать, что при любой природе адсорбционных взаимодействий (т.е. под действием дисперсионных, электростатических или других сил) во всем пространстве микропор проявляется адсорбционное поле, создаваемое твердым телом [78 – 80]. Ограниченность адсорбционного пространства микропор предопределяет тот факт, что последовательно адсорбирующиеся в микропорах молекулы не образуют адсорбционных слоев; адсорбция в микропорах характеризуется объемным заполнением адсорбционного пространства. Поэтому основным геометрическим параметром, характеризующим микропористый адсорбент, становится объем микропор, а не их «поверхность».

Концепция объемного заполнения микропор приводит к понятию величины предельной (максимальной) адсорбции  $a_0$ , которая отвечает адсорбции пара при давлении, равном давлению насыщенного пара. Величина  $a_0$  зависит от температуры, и эта зависимость определяется термическим коэффициентом предельной адсорбции  $\alpha$ , который практически постоянен в широком интервале температур [54].

В основе теории объемного заполнения микропор лежат термодинамические закономерности, и поэтому при описании адсорбционного равновесия используют такие термодинамические функции, как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса [81]. Для расчета изменений этих функций в качестве стандартного состояния при рассматриваемой температуре принимается объемная жидкая фаза, находящаяся в равновесии с ее насыщенным паром при давлении  $P_0$  или летучести  $f_0$ .

Представления об объемном заполнении микропор были развиты вначале для микропористых углеродных адсорбентов или активных углей, для которых определяющее значение в адсорбционном взаимодействии имеют дисперсионные силы. Особенностью большинства промышленных активных углей является легкая доступность микропор для молекул паров веществ, молекулярные массы которых не превышают 150. Поэтому предельные значения адсорбционной способности в микропорах  $a_0$  для температур, не превышающих нормальные температуры кипения соответствующих адсорбтивов, в удовлетворительном приближении отвечают значениям предельного объема  $W_0$ , являющегося константой рассматриваемого микропористого адсорбента [82]:

$$W_0 = a_0/\rho = a_0v,$$

где  $\rho$  и  $v$  – плотности и соответственно молярные объемы нормальной жидкости при температурах опытов.

Для температур более высоких, чем нормальные температуры кипения, плотности адсорбатов  $\rho^*$  и отвечающие им молярные объемы  $v^*$  вычисляются на основе формул:

$$\lg \rho^* = \lg \rho_{\text{кип}} - 0,434 \alpha_T (T - T_{\text{кип}}), \quad v^* = M / \rho^*,$$

где  $\alpha_T$  – термический коэффициент предельной адсорбции.

Тогда для области  $T > T_{\text{кип}}$  получаем

$$W_0 = a_0 / \rho^* = a_0 v^*.$$

Предельный объем адсорбционного пространства  $W_0$  часто принимается в качестве одного из параметров термического уравнения [82]

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right],$$

где  $E$  – характеристическая энергия адсорбции,  $E = \beta E_0$ ;  $\beta$  – коэффициент подобия;  $W_0$  и  $E_0$  – параметры уравнения, определяемые по изотерме стандартного пара, для которого  $\beta = 1$ .

Подставляя в уравнение адсорбции для подавляющего большинства адсорбентов параметр  $n = 2$  и дифференциальную молярную работу адсорбции  $A = RT \ln(P/P_0)$ , получим уравнение Дубинина–Радушкевича [83]

$$a = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg P / P_0)^2 \right].$$

Параметр  $B$  отражает преобладающий размер микропор; чем мельче микропоры в адсорбенте, тем меньше значение  $B$  и тем круче растут изотермы адсорбции газов или паров на данном адсорбенте. Параметр  $B$  непосредственно связан с характеристической энергией адсорбции  $E$ :

$$B = (2,303R/E)^2.$$

Между преобладающим размером микропор, характеристической энергией стандартного вещества  $E_0$  и структурной константой  $B$  существует строгая зависимость. Если принять в качестве первого приближения сферическую форму микропор активных углей со средним радиусом  $r$ , то эта зависимость может быть прослежена по значениям характеристической энергии адсорбции  $E_0$  бензола и структурной константы  $B$  для сферических форм разного размера, приведенного в табл. 1.1 [83].

### 1.1. Характеристики активных углей со средним радиусом $r$

$r$ , мм	0,30	0,43	0,76	0,52
$E_0$ , кДж/моль	42,8	30,3	17,3	8,56
$B \times 10^6$ , град <sup>-2</sup>	0,2	0,4	1,2	5,0

### 1.2. Характеристики цеолитовых адсорбентов

Цеолит	NaA	CaA	CaX	NaX
$W_0$ , см <sup>2</sup> /г	0,205	0,223	0,235	0,235
$B \times 10^6$ , град <sup>-2</sup>	4,90	5,5	6,15	6,55

В области степеней заполнения адсорбционного объема от 0,3 до 1,0 приближенный расчет адсорбционной способности цеолитов также возможно провести по формуле Дубинина–Радужкевича [84]. При адсорбции на цеолитах бензол не может быть использован в качестве стандартного пара при описании равновесного состояния: его молекулы не проникают в адсорбционные полости значительного числа цеолитов, а энергия взаимодействия с цеолитами, имеющими крупные входные окна, не постоянна для различных типов цеолитов. В связи с этим при адсорбции на цеолитах в качестве стандартного пара используют азот. Характеристики предельного объема адсорбционного пространства  $W_0$  гранулированных образцов цеолитов и структурная константа  $B$  при стандартном паре – азоте представлены в табл. 1.2.

Если требуется описать адсорбционное равновесие на цеолитах более точно и в более широком интервале заполнений, следует использовать термическое уравнение адсорбции

$$a = a_0 \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right] = \frac{W_0}{v^*} \exp \left[ - \left( \frac{A}{E} \right)^n \right]$$

с конкретным значением параметра  $n$ :

- для адсорбции различных веществ на цеолите с малым числом адсорбционных центров (катионов) типа морденита или эрионита  $n = 3$ ;
- для адсорбции крупных молекул (бензола, толуола) на цеолитах типа  $X$  и  $Y$   $n = 4$ ;

– для адсорбции небольших молекул на цеолитах типа А, Х и Y значение  $n$  изменяется от 3 до 6.

В работах [85, 86] получены термодинамические критерии, определяющие условия выполнения основного положения теории объемного заполнения микропор о температурной инвариантности характеристического уравнения, и уравнения для дифференциальных (мольных) теплоты и энтропии адсорбции.

Концепция академика М. М. Дубинина о том, что молекулы в микропорах – особое состояние вещества, была выдвинута на основе многочисленных адсорбционных измерений для самых разнообразных адсорбентов в широком диапазоне температур и давлений. Эта концепция многократно утверждалась на всех обсуждениях при интерпретации многочисленных экспериментальных данных [62, 87, 90]. Основанием для этого представления служит то, что размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул, поэтому микропористый адсорбент+адсорбат можно рассматривать как однофазную систему. Такое допущение позволяет использовать термодинамические представления, согласно которым любую реальную пористую систему можно отождествить с гомогенизированным состоянием дисперсной фазы. При любой природе взаимодействий адсорбата с поверхностью считается, что адсорбционное поле создается во всем объеме микропор и адсорбция в них протекает по механизму объемного заполнения. Другим выявленным свойством микропористых систем был твердо установленный экспериментальный факт отсутствия капиллярной конденсации в микропорах, что свидетельствует о качественном отличии состояния вещества в микропорах от традиционных свойств пара в объемной фазе [55].

Сложный характер реальной структуры микропористых материалов указывает на необходимость замены уравнения Дубинина–Радужкевича [91] на уравнение Дубинина–Астахова [60, 68], а также на необходимость предварительного отделения вкладов адсорбции в мезопорах [89].

### 1.2.2. КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ

Кинетика адсорбции рассматривает вопросы диффузии адсорбата в единичных гранулах адсорбента и скорости отработки адсорбционной емкости этих гранул. Кинетику адсорбции изучают, используя идентичные гранулы адсорбента и слои толщиной в одну гранулу [53]. На экспериментальных установках получают первичную информацию о скорости адсорбции, т.е. о скорости насыщения гранулы адсорбатом. Обычно получают кинетическую кривую, т.е. изменение величины адсорбции во времени  $a = f(\tau)$  или степени отработки адсорбционной емкости  $\gamma = a/a_{\infty} = \varphi(\tau)$ , где  $a_{\infty}$  – равновесная величина адсорбции.

Чтобы провести опыт во внутридиффузионной области и исключить влияние скорости подвода вещества к внешней поверхности гранулы, предварительно проводят серию опытов при разных, последовательно увеличивающихся скоростях потока. При этом в качестве рабочей выбирают такую скорость потока, превышение которой уже не приводит к изменению формы кинетической кривой. Обычно влияние подвода веществ на скорость отработки адсорбционной емкости гранул практически исключается при скоростях потока 0,25 м/с и выше [53].

Массопроводность адсорбата внутри зерна адсорбента – процесс диффузионный и характеризуется эффективным коэффициентом диффузии. Исследование кинетики адсорбции углеводов на гранулированных цеолитах в адсорбционной ячейке толщиной в одно зерно позволило получить зависимость между временем отработки  $\tau$  и диаметром гранул  $d$  в виде степенного уравнения

$$\tau_i \sim d^m,$$

где  $\tau_i$  – время от начала опыта до достижения степени отработки  $\gamma_i$ ;  $m$  – константа.

Полученные в опытах значения  $m$  для каждого углеводорода находились в интервале от 1,4 до 1,6. Это означает, что общая скорость адсорбции на цеолите любого зернения определяется диффузией как в микропорах, так и в мезо- и макропорах, и рассматривать цеолиты как гомогенную структуру нельзя. При идентичности пористых структур гранул разного зернения «массопроводность» должна быть постоянной и коэффициент диффузии должен являться константой.

Гранулированные цеолиты являются бидисперсными адсорбентами; их первая структура – микропоры кристаллита, вторая – мезопоры и макропоры, образованные при введении связующего и являющиеся транспортными каналами в грануле.

Основные итоги изучения кинетики адсорбции в кристаллах цеолита приведены в обзоре [3], основы количественной теории кинетики адсорбции в бипористых средах вообще и в цеолитах, в частности, приведены в работах [92, 93].

Промышленные адсорбенты отличаются разнообразием пористой структуры, что определяет особенности переноса вещества в грануле в целом. В крупных порах, когда диаметр пор больше средней длины свободного пробега молекул адсорбтива, преимущественным видом переноса является нормальная (объемная) диффузия. При малом размере пор, когда длина свободного пробега молекул много больше радиуса пор, фактором, определяющим скорость диффузии, становится частота соударений со стенками пор и преимущественным видом переноса становится молекулярная (кнудсеновская) диффузия. Если

поры по размерам соизмеримы с поглощаемыми молекулами, адсорбционный процесс приобретает активированный характер. При активированной адсорбции не все молекулы могут проникать в поры и быть там поглощенными, а лишь те, которые обладают некоторым избыточным запасом энергии  $E_a$  (энергией активации).

Коэффициент диффузии связан с энергией активации  $E_a$  следующей зависимостью [94]:

$$D = D_0(-E_a/RT).$$

Величина множителя  $D_0$  зависит от природы как адсорбента, так и адсорбтива. При адсорбции азота и метана на порошке цеолита NaA значения  $D_0$  составляют соответственно  $2,3 \times 10^{-9}$  и  $58 \times 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [95]. Чем выше энергия активации, тем в большей степени изменяется скорость адсорбции при изменении температуры: в зависимости от энергии активации  $E_a$  увеличение коэффициента диффузии при повышении температуры от 0 до 100 °С происходит в  $n$  раз (табл. 1.3).

Баррер и Брук [96], исследуя кинетику сорбции пропана, н-бутана, дихлорметана и диметиламина на кристаллическом порошке шабазита, подтвердили взаимосвязь между энергией активации и температурным коэффициентом кинетики адсорбции. Так, для пропана энергия активации составляет 13 кДж/моль и коэффициент диффузии относительно мало изменяется при изменении температуры; для диметиламина энергия активации равна 80 кДж/моль и коэффициент диффузии при изменении температуры от 50 до 100 °С возрастает почти в 50 раз.

Зависимость энергии активации от соотношения определяющих размеров пор и адсорбируемых молекул отчетливо прослеживается на примере адсорбции воды в ряду синтетических цеолитов с изменяющимся размером входного окна [97]. Изменение энергии активации в зависимости от диаметра входного окна цеолитов показана в табл. 1.4.

Резкий рост энергии активации наблюдается при переходе от цеолита NaA к цеолиту KA, т.е. когда определяющий размер пор и критический диаметр молекул (0,27 нм) становятся примерно равными величинами; таким образом, энергию активации можно рассматривать как молекулярно-ситовую характеристику цеолитов [98].

### 1.3. Зависимость коэффициента диффузии от величины энергии активации

$E_a$ , кДж/моль	4	12	25	38	50	63
$n$	1,6	4,5	20	90	420	1800

#### 1.4. Зависимость энергии активации от диаметра входного окна цеолитов

Тип цеолита	KA	NaA	CaA	CaX	NaX	NaY
$d_0$ , нм	0,3	0,4	0,5	0,8	0,9	0,9
$E_a$ , кДж/моль	83,8	32,3	20,9	13,9	10,9	10,9

Зависимость энергии активации  $E_a$  от диаметра  $d_0$  входного описывается уравнением [53]

$$E_a = E_0 \exp(Ad_{кр}/d_0),$$

где  $E_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $A$  – постоянная (для воды  $A = 1,5$ );  $d_{кр}$  – критический диаметр молекулы адсорбата (для воды  $d_{кр} = 0,27$  нм).

Микропористые адсорбенты с уникальными адсорбционными свойствами отличаются трудностью удаления из них адсорбата. В работе [99] показано, что удерживающая способность у адсорбентов зависит от их микропористости: остаточное насыщение адсорбента при десорбции тем больше, чем больше микропор и чем меньше их размер. В теории объемного заполнения микропор эти два фактора характеризуются предельным адсорбционным объемом  $W_0$  и структурной константой  $B$ .

При физической адсорбции скорость взаимодействия молекулы адсорбата с центром адсорбции очень велика, а скорость адсорбции, особенно в пористых адсорбентах, определяется диффузией – подводом вещества из ядра потока к внешней поверхности гранул адсорбента (внешней диффузией) или миграцией молекул в пористой структуре адсорбента (внутренней диффузией). В зависимости от лимитирующей стадии процесса переноса (диффузии) различают внешнедиффузионный, внутридиффузионный и смешанно-диффузионный процессы [100].

Процесс десорбции молекул из бидисперсных адсорбентов (цеолитов) включает следующие стадии:

- отрыв молекул адсорбата от активных центров поверхности адсорбента;
- диффузия молекул в первичной пористой структуре (микропорах);
- диффузия во вторичных порах;
- испарение с наружной поверхности гранул;
- удаление десорбата из газовой фазы.

В условиях десорбции в вакууме последние три стадии протекают настолько быстро, что не могут лимитировать общую скорость десорбции. Таким образом, в отличие от прямого процесса (адсорбция), в котором определяющим фактором скорости адсорбции являются диффузионные процессы, при обратном процессе (десорбция) решающее значение может иметь скорость отрыва молекул от поверхности адсорбента, а также определенное влияние на скорость десорбции оказывает диффузионное сопротивление в микропорах.

### 1.2.3. ТРАНСПОРТ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ. ДИНАМИКА АДСОРБЦИИ

Общую постановку задачи можно проследить на примере динамики адсорбции, которая отражает общие закономерности и методы, используемые для моделирования транспортных процессов [101]. Динамика сорбционных процессов рассматривает пространственно-временные распределения компонентов между фазами (одна из которых – твердая). Теория динамики адсорбции должна учитывать следующие основные стороны этого сложного физического явления: баланс веществ в процессе их движения и распределения в адсорбирующей среде, кинетику и статику адсорбции веществ, гидродинамику процесса, зависимость между термодинамическими параметрами состояния среды, баланс тепла и теплопередачу в процессе адсорбции в движущейся среде. Характер движения и распределения веществ в сорбирующей среде предопределяется также начальными и граничными условиями процесса.

*Уравнения баланса веществ.* Пусть внутри пористой среды движется в каком-либо направлении поток смеси адсорбируемых веществ. Если кроме механического потока происходит дополнительный перенос веществ в результате молекулярной диффузии и конвекции, то в уравнение баланса вещества необходимо ввести еще дополнительные члены, учитывающие эти процессы переноса веществ [101]. Так, в теории динамики адсорбции достаточно общим считается уравнение для полного баланса переноса веществ в виде

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + \frac{\partial a_i}{\partial \tau} + \operatorname{div}(c_i u) = D_{m,i}(\Delta c_i + \lambda_i \Delta T), \quad (1.3)$$

где  $c_i$  – объемная концентрация  $i$ -го компонента в составе подвижной фазы в расчете на единицу объема пористого материала;  $a_i$  – объемная концентрация  $i$ -го компонента в составе неподвижной фазы (адсорбента) также в расчете на единицу объема пористого материала;  $\tau$  – время;  $u$  – линейная скорость потока внутри пористого материала, это векторная величина;  $D_{m,i}$  – коэффициент молекулярной диффузии;  $\lambda_i$  –

коэффициент теплопроводности;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $T$  – температура.

Уравнение (1.3) записывается для каждого компонента смеси  $i$  ( $1 \leq i \leq k$ ).

Следующими уравнениями, характеризующими динамику адсорбции, являются уравнения кинетики адсорбции, отражающие физико-химическую природу адсорбционного процесса и устанавливающие временную связь между концентрациями веществ в составе адсорбента и подвижной фазы [101]. Кинетика адсорбции какого-либо  $i$ -го компонента зависит от концентрации всех компонентов как в составе подвижной фазы, так и в составе адсорбента ( $c_1, c_2, \dots, c_k; a_1, a_2, \dots, a_k$ ); от параметров, определяющих диффузионную стадию кинетики адсорбции (скоростей потока подвижной фазы  $u$ , температуры  $T$ , плотности подвижной фазы  $\rho$ , остальные параметры символически обозначим через  $K_{\text{dif}}$ ).

Уравнение кинетики адсорбции формально можно записать в виде

$$\frac{\partial a_i}{\partial \tau} = f(c_1, c_2, \dots, c_k; a_1, a_2, \dots, a_k; u, T, \rho, K_{\text{dif}}). \quad (1.4)$$

В этом уравнении слева – частная производная от концентрации  $i$ -го компонента в адсорбенте по времени, так как в случае динамики адсорбции  $a_i$  – функция не только времени, но и координат ( $x, y, z$ ); эти общие построения детализируются в каждой конкретной ситуации.

В уравнениях изотерм адсорбции содержатся параметры, характеризующие энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента, и не содержатся параметры, от которых зависит кинетика адсорбции. В общем виде уравнения изотерм адсорбции могут быть записаны в форме следующих неявных функций:

$$F_i(c_1, c_2, \dots, c_k; a_1, a_2, \dots, a_k; T, P) = 0. \quad (1.5)$$

В уравнения баланса адсорбируемых веществ (1.3), а в общем случае и в уравнения кинетики (1.4) входит величина скорости потока  $u$  подвижной фазы. Это значит, что распределение адсорбируемых веществ в процессе динамики адсорбции зависит от распределения скоростей в пористой среде в пространстве и времени, т.е.  $u(x, y, z, \tau)$ . Определение функции пространственно-временного распределения скорости потока может быть осуществлено на основе уравнений гидродинамики [102].

Первым уравнением этой системы является уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \text{div}(\rho u) = 0. \quad (1.6)$$

Это скалярное уравнение – выражение закона сохранения (баланса) массы текущей фазы (газа или жидкости).

Следующее уравнение – уравнение движения вязкой жидкости:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} + (u \nabla) u = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{F}{\rho} + \frac{\mu}{\rho} \Delta u + \frac{1}{\rho} \left( \zeta + \frac{\mu}{3} \right) \nabla \operatorname{div} u. \quad (1.7)$$

Это векторное уравнение – выражение второго закона динамики Ньютона: слева стоит величина ускорения  $du/d\tau$ , приобретаемого единицей массы, а справа – величины силы, действующие на эту массу. Член  $\nabla p/\rho$  определяет гидростатическое давление, действующее на текущую фазу;  $F$  – внешняя сила; остальные члены характеризуют силу внутреннего трения:  $\mu$  и  $\zeta$  – коэффициенты вязкости среды, зависящие от температуры среды  $T$ . Векторное уравнение (1.7) при проецировании на оси ординат  $x, y, z$  распадается на три уравнения.

Пятым в системе уравнений гидродинамики является уравнение состояния газа (или жидкости):  $\rho = f(P, T)$ , которое устанавливает зависимость плотности подвижной фазы от давления и температуры для данного агрегатного состояния среды.

Шестое уравнение гидродинамики – это уравнение баланса и распространения тепла. Поля скоростей и температур являются следствием совокупности механических и тепловых взаимодействий; строго говоря, они взаимозависимы. Поле температур влияет на поле скоростей через зависимость плотности  $\rho$  и вязкости от температуры; с другой стороны, температурное поле зависит от поля скоростей, так как при переносе текущей фазы одновременно осуществляется и перенос тепла. Уравнение распространения тепла в движущейся среде, используя функцию диссипации тепла  $\operatorname{diss}(F(u))$ , можно записать формальным способом [101]:

$$\operatorname{div}(\lambda \nabla T) + q + A \mu \operatorname{diss}(F(u)) = c_p \rho \frac{dT}{d\tau} - A \frac{dP}{d\tau}, \quad (1.8)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $c_p$  – удельная теплоемкость;  $q$  – плотность внутреннего источника (или оттока) тепла;  $A$  – тепловой эквивалент механической работы.

Начальные условия характеризуют функции распределения концентраций адсорбируемых веществ, плотностей, скоростей и температур в системе сорбент–подвижная фаза в начальный момент времени ( $\tau = 0$ ). Граничные условия определяют эти функции на границах системы в целом, а также на границах между фазами в зависимости от конкретных физических условий, в которых находится система.

Рассмотренная структура кинетических уравнений является достаточно последовательной и обоснованной, однако на практике стремятся свести задачу к одному из двух предельных случаев, когда общий поток вещества через пористую систему описывается в рамках уравнений гидродинамики либо в рамках уравнений диффузионного переноса. Первый случай подразумевает, что перепад давлений по обе стороны пористой системы достаточен для переноса молекул; второй случай подразумевает, что общего перепада по обе стороны пористой системы недостаточно для переноса молекул и главной движущей силой является разность химических потенциалов молекул по обе стороны пористой системы.

В работе [53] рассмотрен постепенно усложняющийся ряд моделей динамики сорбции: равновесной и неравновесной изотермической адсорбции с линейной изотермой, выпуклой и вогнутой изотермами адсорбции и десорбции, с учетом продольной диффузии; неизотермической адсорбции; адсорбции многокомпонентной смеси.

Анализ динамики равновесной изотермической адсорбции (в случае бесконечно большого коэффициента массопередачи, бесконечно малых тепловыделений, равенства температуры потока и адсорбента, пренебрежительно малого эффекта продольной диффузии) позволяет считать [53], что форма изотермы адсорбции в зависимости от начальных условий и направления движения потока газовой смеси является фактором, способствующим сжатию или расширению перемещающегося по зернистому слою фронта сорбции. При выпуклой изотерме адсорбции и учете продольной диффузии для многих случаев адсорбции наблюдается режим параллельного переноса фронта сорбции, описываемого уравнением Шилова. Для реализации этого режима необходимо существование двух эффектов, один из которых способствует сжатию фронта сорбции, другой – его расширению.

В случае линейной и выпуклой изотермы десорбции режим параллельного переноса не устанавливается из-за отсутствия эффектов сжатия фронта сорбции, компенсирующего воздействие продольной диффузии. Адсорбция при вогнутой изотерме описывается так же, как десорбция при выпуклой изотерме. Десорбция при вогнутой изотерме описывается теми же соотношениями, что и адсорбция при выпуклой изотерме.

Система дифференциальных уравнений, описывающих неравновесную изотермическую динамику при отсутствии продольной диффузии, включает следующие уравнения:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + u \frac{\partial a}{\partial z} = 0, \quad a^* = f(c), \quad \frac{\partial a}{\partial \tau} = \varphi(a, c).$$

В этой системе последнее уравнение представляет собой уравнение кинетики в общей форме.

Очевидно, что в случае выпуклой изотермы адсорбции существуют предпосылки для возникновения режима параллельного переноса фронта сорбции на асимптотической стадии процесса: конечная скорость массообмена вызывает растяжение фронта сорбции, выпуклая изотерма способствует его сжатию. Таким образом, зависимость времени защитного действия слоя адсорбента от его высоты будет описываться уравнением Шилова [53].

Подстановка уравнения движения стационарной волны в уравнение материального баланса и интегрирование полученного выражения с учетом граничных условий приводит к соотношению Зельдовича на асимптотической стадии динамики неравновесной адсорбции:

$$c/c_0 = a/a_0.$$

Длина зоны массопередачи при известном коэффициенте массопередачи вычисляется по формулам [53]:

$$L_0 = U \int_{a_1}^{a_2} \frac{da}{\beta_{\text{kin}}(a^* - a)} \quad \text{или} \quad L_0 = u \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{\beta_{\text{mt}}(c - c^*)}.$$

Имея из опытов по динамике адсорбции экспериментально определенные значения высоты  $L_0^3$  работающих слоев, можно решить обратную задачу – определение коэффициента массопередачи:

$$\beta_{\text{mt}} = \frac{u}{L_0^3} \int_{c_1}^{c_2} \frac{dc}{c - c^*}.$$

Интеграл в правой части этого уравнения представляет собой число единиц переноса.

Для большей общности выводов часто вводятся безразмерные переменные:  $y = c/c_0$  (безразмерная концентрация адсорбтива в потоке),  $\gamma = a/a_0$  (то же, в твердой фазе),  $\varepsilon = \beta x/u$  (безразмерная длина),  $\tau' = (c_0/a_0)\beta\tau$  (безразмерное время) и  $y^* = c^*/c_0$  (безразмерная равновесная концентрация). Использование безразмерных переменных дает возможность получить решение задачи в достаточно общей форме.

Из большого количества накопленной экспериментальной информации для систем, различающихся типом адсорбента, адсорбтива и газаносителя, агрегатным состоянием потока и условиями опытов, вытекает, что на асимптотической стадии при промышленно наблюдаемых скоростях потока (практически эти скорости снимают внешнедиффузионное сопротивление) размывающий эффект продольной диффузии пренебре-

жимо мал по сравнению с размывающим эффектом конечной скорости массообменных процессов. Продольную диффузию при этом можно рассматривать в качестве фактора, уменьшающего эффективное значение коэффициента массопередачи  $\beta_0$ . Такой подход приводит к следующему уравнению аддитивности сопротивлений [103]:

$$\frac{1}{\beta_0} = \frac{1}{\beta_{mt}} + \frac{1}{\beta_{kin}} + \frac{D^*}{u^2},$$

где  $D^*$  – коэффициент продольной диффузии.

При повышенных концентрациях адсорбтива в потоке тепловой эффект адсорбции может оказывать существенное влияние на протекание адсорбционного процесса [104].

При изотермической сорбции, когда тепловым эффектом адсорбции можно пренебречь, скорость движения адсорбционного фронта составит

$$U_{iz} = u \frac{c_0}{a_0 + c_0}.$$

Из теплового баланса  $c_\Sigma \frac{\partial T}{\partial \tau} + uc_p^g \frac{\partial T}{\partial z} + \Delta h \frac{\partial a}{\partial \tau} = 0$  следует, что скорость движения тепловой волны, измеренная по ее «центру тяжести», будет равна

$$w = uc_p^g / c_\Sigma,$$

где  $c_\Sigma$  – суммарная теплоемкость адсорбента и адсорбата.

Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений динамики неизотермической адсорбции получено для режима параллельного переноса при выпуклой изотерме адсорбции [104], и его анализ приводит к двум случаям:

1) когда скорость тепловой волны  $w$  больше скорости движения изотермического фронта  $U_{iz}$ , все выделяющееся при адсорбции тепло отводится проходящим потоком, и теплота адсорбции не оказывает влияния на процесс;

2) если  $w < U_{iz}$ , то выделяющееся при адсорбции тепло не успевает отводиться потоком, и это приводит к снижению статической активности адсорбента в зоне поглощения адсорбтива.

Таким образом, сопоставление скоростей движения тепловой и изотермической адсорбционных волн позволяет заключить, какой из режимов распространения волн реализуется в каждой конкретной системе [105].

Случай 1 О. М. Тодесом и Ю. С. Лезвиным назван режимом одиночной тепловой волны, а случай 2 – режимом комбинированной волны; при этом различают следующие: фронтальный, плато (средний участок) и тыловой участки стационарных волн. В работе [105] получены необходимые и достаточные условия существования одиночной и комбинированной тепловых волн.

Из теории равновесной адиабатической адсорбции следует, что в случае образования одиночной тепловой волны процесс адсорбции протекает независимо от начальной температуры слоя зернистого слоя. Это означает, что охлаждение после его термической регенерации проводить необязательно, что позволяет снизить продолжительность цикла, уменьшить расход газа на регенерацию и сократить металлоемкость установки.

Проведенный анализ литературы по моделированию циклических адсорбционно-десорбционных процессов показал, что в рассмотренных моделях принимаются различные допущения. В неравновесных изотермических моделях принимается, что процесс сорбции определяется равновесной емкостью адсорбента и кинетическим параметром (коэффициентом) массоотдачи [25]. В неравновесных неадиабатических моделях учитываются тепловые эффекты адсорбции и десорбции и соответствующее изменение температуры в адсорбенте и газовой фазе [5, 28, 40, 106 – 109]. В работах [5, 28, 106, 109] принимается, что скорость сорбции лимитируется механизмом внешней диффузии (адсорбция молекул адсорбтива осуществляется на поверхности и в объеме пор адсорбента). В работах [40, 111] рассматривается механизм смешанной диффузии, при этом под кинетическим коэффициентом понимается некоторый общий коэффициент массопереноса. В ряде моделей рассматривается влияние диффузии в гранулах адсорбента на кинетику адсорбционно-десорбционных процессов (внутренняя диффузия) [112]. В некоторых работах [113] пренебрегают коэффициентом продольного перемешивания в газовой фазе. В приведенных моделях динамики газоразделения принято допущение, что процессы переноса осуществляются только в аксиальном направлении по длине слоя адсорбента [5, 28, 31, 40, 106 – 115]. За последние годы для повышения точности расчетов процессов и адсорбционных установок предложены двумерные и даже трехмерные математические модели с использованием метода моделирования потоков вещества и энергии [116 – 123], что особенно актуально для извлечения особо ценных газов высокой чистоты. На практике в подавляющем большинстве случаев используют одномерные модели, а вместо уравнений Навье–Стокса используется уравнение Эргуна. В некоторых случаях учет диффузионных и тепловых эффектов в радиальном направлении позволяет обеспечить

наилучшее совпадение с экспериментальными данными. Недостатком таких работ является то, что при построении двумерной модели, как правило, не рассматривается гидродинамика потоков в адсорбере, хотя она определяет, в первую очередь, значения коэффициентов массо- и теплоотдачи и, соответственно, вид полей скоростей и температур. В работах [124, 125] учитывается диффузия в твердой фазе, однако обоснование такого учета не приводится. Кроме того, какие-либо сравнительные оценки выигрыша в точности расчетов при использовании 2D- и 3D-моделей по сравнению с 1D-моделью в цитируемых выше работах не представлено.

Наряду с уравнениями (1.3) – (1.8) также применяются обыкновенные дифференциальные и конечные уравнения, описывающие динамику изменения давления на входе в адсорбер и десорбер установки, расходов потоков газа, проходящих через дроссель, впускные и выпускные регулирующие клапаны технологической схемы установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей.

Дальнейшее развитие теории динамики неравновесной неизотермической адсорбции связано с построением более точных моделей, в том числе 2D- и 3D-моделей с уточненной кинетикой тепловых и массообменных процессов, а также учитывающих изменение аэродинамической обстановки и состояния газовой смеси в адсорбере/десорбере в течение полного цикла работы установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей.

### **1.3. ПРОБЛЕМЫ АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ АДОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ЦИКЛИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ ДАВЛЕНИЕМ**

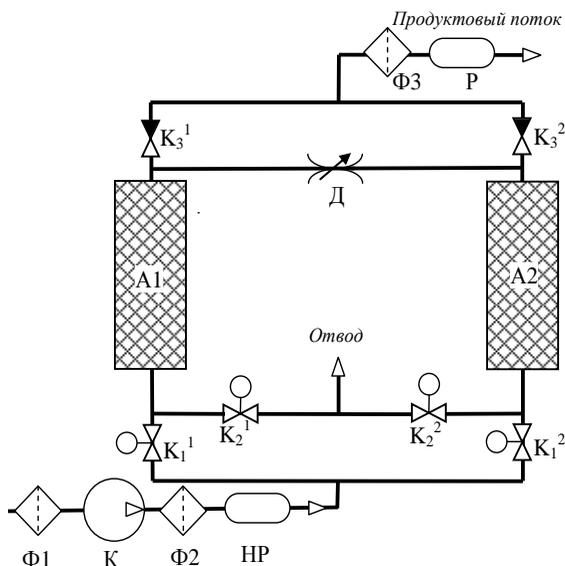
Основным типом адсорбционных процессов являются процессы периодического действия, в которых адсорбер с неподвижным слоем адсорбента после окончания стадии разделения, определяемого истощением емкости адсорбента, переключается на стадию десорбции [126, 127]. В рабочий цикл периодического процесса обычно включают ряд дополнительных стадий: сушку и охлаждение адсорбента, повышение и сброс давления и т.д. [53, 128]. В адсорбционных установках периодического действия наибольшее распространение нашли вертикальные адсорберы, в которых отношение высоты слоя к диаметру аппарата больше единицы.

Если коэффициент распределения  $K$  в системе адсорбент–адсорбат мал ( $K \leq 150$ ), то переработку потока газовой смеси нельзя осуществить с помощью процессов, основанных на применении тепла как регенерирующего начала. Очистку и разделение таких потоков прово-

дят с помощью безнагревных процессов, доказательство осуществления которых получено Скарстромом в виде двух ограничений на продолжительность стадий безнагревного процесса и на количество очищенного газа, направляемого на регенерацию адсорбента [129].

В последние десятилетия все более распространенным становится использование циклических адсорбционных процессов для разделения и очистки газовых смесей (в русскоязычной литературе – короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА), в англоязычной – Pressure Swing Adsorption (PSA)). Короткоцикловые процессы адсорбционного разделения газовых смесей широко применяют в промышленности для извлечения (концентрирования) водорода, обогащения воздуха кислородом, безнагревной осушки газов, разделения углеводородов, концентрирования диоксида углерода, извлечения метана и др.

Технологическая схема разделения газовых смесей по способу КБА на рис. 1.5 состоит из двух адсорберов, заполненных подходящим для осуществления процесса адсорбции адсорбентом, компрессора и вспомогательного оборудования [127].



**Рис. 1.5. Технологическая схема двухадсорберной установки КБА обогащения воздуха кислородом:**

A1, A2 – адсорберы; К – компрессор; P – ресивер; НР – напорный резервуар;

Ф1 – Ф3 – система фильтров;  $K_i^j$ ,  $i = 1, 2; j = 1, 2$  – впускные и выпускные

управляющие клапаны;  $K_3^1$ ,  $K_3^2$  – обратные клапаны; Д – дроссель

Функциональная схема автоматизации установки адсорбционного разделения газовой смеси включает систему датчиков, контролирующих состав продуктового потока, и управляемых микропроцессами регулирующих и обратных клапанов  $K_i^j$ ,  $i = 1, 2, 3; j = 1, 2$ .

Предварительно очищенная и осушенная исходная газозвудушная смесь сжимается в компрессоре до заданного рабочего давления  $P_w$  (после впускного клапана  $P_{ads}^{in}$ ) и затем в виде питающего потока  $G^{in}$  с концентрацией  $c_{O_2}^{in}$  кислорода и давлением  $P_{ads}^{in}$  поступает на вход первого адсорбера (режим адсорбции). Напорный резервуар сглаживает пульсации давления на выходе из компрессора. Выходящий из первого адсорбера при давлении  $P_{ads}^{out}$  продуктовый поток  $G^{out}$ , обогащенный выделяемым компонентом до концентрации  $c_{O_2}^{out}$ , разделяют на два потока: первый из них под давлением  $P_{ads}^{out}$  направляют в сборник продукта (ресивер), второй поток дросселируют до более низкого давления и противоточно вводят во второй адсорбер и только за счет продувки (без применения тепла) регенерируют находящийся в нем адсорбент. Отличие выходного давления  $P_{ads}^{out}$  в адсорбере от входного давления  $P_{ads}^{in}$  обусловлено потерей давления при фильтрации газа через слой сорбента и, как правило, пренебрежимо мало в сравнении с давлением в компрессоре  $P_w$ . Потоки газовой смеси в адсорберах периодически переключают, обеспечивая тем самым непрерывность технологического процесса разделения и очистки газовой смеси и извлечения (концентрирования) продуктового газа. При этом требуется обеспечить максимально допустимую частоту переключения адсорберов и минимальную долю обогащенного выделяемым компонентом потока, направляемого на регенерацию.

Перепад давления в различных точках установки может обеспечиваться различным соотношением давлений  $P_w$ ,  $P_{ads}^{out}$  и  $P_{des}^{out}$  относительно давления окружающей среды, которые будут определять значения давлений на стадиях адсорбции  $P_{ads}$  и десорбции  $P_{des}$  в установке КБА.

К первому классу установок КБА относятся установки, функционирующие по напорному принципу; в них давление на стадии адсорбции является избыточным по отношению к атмосферному, а давление на стадии десорбции равно атмосферному или чуть больше его значения. Примеры практического применения таких установок КБА приведены в работах [129 – 139]. Основным достоинством установок КБА,

работающих по напорному принципу, является простота их организации, а недостатком – низкая степень извлечения продуктового газа по сравнению с другими классами установок КБА [139 – 141].

Ко второму классу относятся установки КБА, работающие по напорно-вакуумному принципу; в них давление на стадии адсорбции является избыточным по отношению к атмосферному давлению, а давление на стадии десорбции ниже атмосферного (по международной классификации такие установки получили название Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)) [132, 142, 143]. Основным достоинством установок КБА, работающих по напорно-вакуумному принципу, является высокая степень извлечения продуктового газа, а в качестве недостатка следует отметить сложность их аппаратурно-технологического оформления.

К третьему классу относятся установки КБА, работающие по вакуумному принципу; в них давление на стадии адсорбции устанавливается на уровне атмосферного, а давление на стадии десорбции – ниже атмосферного (по международной классификации такие установки называются Vacuum Swing Adsorption (VSA)) [144 – 150]. В установках КБА, организованных по вакуумному принципу, достигается наилучший компромисс между эффективностью извлечения продуктового газа и сложностью аппаратурно-технологического оформления установок, что послужило основой для их широкого применения в портативных концентраторах газов [151 – 154].

В патентах [155 – 157] приведены сведения о разработке установок КБА, работающих по принципу сверхкороткоциклового адсорбции (в англоязычной литературе – Rapid Pressure Swing Adsorption (RPSA)); в данных установках используются мелкозернистые адсорбенты, которые обеспечивают практически полное падение избыточного давления газовой смеси на стадии адсорбции [158 – 160].

Технологическая схема установки адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА может иметь от одного до нескольких десятков адсорберов [161 – 164]. Многоадсорберность технологической схемы установки КБА позволяет повысить степень извлечения продуктового газа, однако при этом растут капитальные затраты, повышается сложность системы управления технологическим процессом, снижаются показатели надежности установки КБА. Как следует из работ [165, 166], для получения 10...50% степени извлечения кислорода из воздушной смеси необходимо использовать двух- или трехадсорберные установки; при 70% степени извлечения водорода используют четырехадсорберные установки КБА; при концентрировании гелия со степенью извлечения 90% используют от семи до десяти адсорберов.

По производительности различают установки КБА малой производительности (до  $2 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ), средней производительности (от 2 до  $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ) и высокой производительности (более  $20 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ).

По достигаемым целям различают системы промышленного, гражданского и специального назначения [167]. Первая группа включает установки КБА, которые предназначены для обеспечения промышленного производства; установки КБА гражданского назначения предназначены для общего потребления и обеспечивают непосредственные потребности населения [168]; установки специального назначения используются на объектах, обеспечивающих защиту государственных интересов (военная техника, средства индивидуальной и коллективной химической защиты и др.).

Исходя из проведенной выше классификации циклических адсорбционных процессов и установок КБА, представим ее результаты в табл. 1.5.

### 1.5. Классификация циклических адсорбционных процессов

Признак классификации	Установки адсорбционного разделения газовых смесей			
	Вакуумного типа (VSA)	Напорно-вакуумного типа (VPSA)		Напорного типа (PSA)
Соотношение давлений адсорбции–десорбции				
Присутствие теплообменной аппаратуры	С принудительным нагревом (охлаждением) адсорбционного слоя или газовой смеси (TSA)		С естественным температурным режимом в адсорбционном слое (VSA, PSA, PSA, RPSA)	
Длительность цикла адсорбция–десорбция	Сверхкороткий цикл (RPSA)		Нормальная длительность (VSA, TSA, PSA, TSA)	
Перераспределение производственного потока	С флегмовым орошением		Без флегмового орошения	
Количество адсорберов в технологической схеме	Одно-адсорберные	Двух-адсорберные		Много-адсорберные
Количество компонент разделяемой газовой смеси	Бинарная ГС		Многокомпонентная ГС	

Продолжение табл. 1.5

Признак классификации	Установки адсорбционного разделения газовых смесей		
Перераспределение концентраций в потоках	Концентрирования		Очистки
Характер загрузки шихты адсорбера	Однослойная загрузка		Многослойная загрузка
Направление газового потока в адсорбере	Осевое	Радиальное	Переменное
Подвижность адсорбционного слоя	Подвижный		Неподвижный
Характер циклограммы переключения клапанов	Постоянная циклограмма		Переменная циклограмма
Производительность	Малая	Средняя	Высокая
Подвижность установок	Мобильные		Стационарные
Назначение	Промышленное	Гражданское	Специальное

Вопрос о продолжительности стадий является центральным вопросом любого адсорбционного процесса [100]. В процессах традиционного типа обогащение (очистка) газовой смеси продолжается до исчерпания адсорбционной способности слоя адсорбента. В течение этого, как правило, значительного времени идет послышная отработка адсорбента, которая сопровождается слабым нагревом адсорбента и потока за счет тепла адсорбции; из адсорбера выходит обогащенный выделяемым компонентом и нагретый поток газа. Такой механизм обогащения (очистки) вытекает из закономерностей динамики адиабатической адсорбции при  $\gamma > c_{pa}/c_{pg}$ , где  $c_{pa}$  и  $c_{pg}$  – теплоемкости адсорбента и газа. В этом режиме скорость движения тепловой волны превышает скорость движения адсорбционной волны. Адсорбер работает в условиях почти постоянной потери тепла адсорбции с потоком обогащенного газа. Регенерацию проводят горячим газом, и тепло этого газа компенсирует потери тепла на стадии адсорбции. В безнагревном про-

цессе тепло адсорбции остается в слое адсорбента и при противоточной продувке обогащенным газом оно будет использовано для регенерации адсорбента (для десорбции ранее поглощенного компонента).

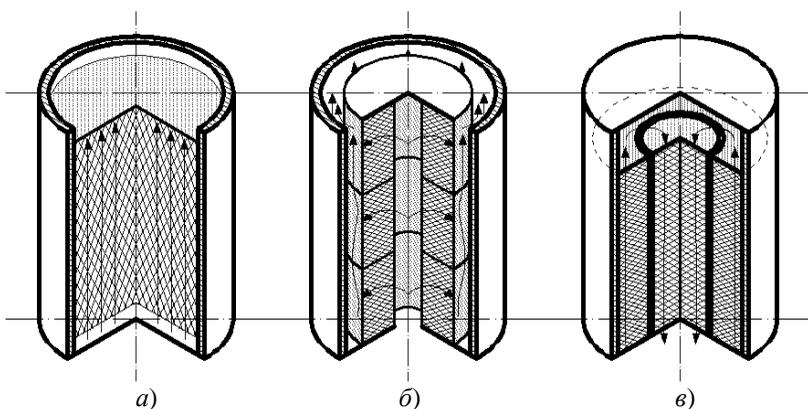
Последовательность стадий в технологической схеме реализации процесса разделения воздуха по способу КБА включает: адсорбцию, сброс давления, продувку (регенерацию адсорбента), повышение давления. В продолжении одного рабочего цикла процесса один из адсорберов находится в режиме адсорбции, второй – в режиме регенерации адсорбента. Часть продуктового потока используется в режиме регенерации для продувки адсорбера; режим регенерации осуществляется путем отвода десорбированного вещества вследствие снижения давления в слое адсорбента.

В силу обеспечения непрерывности продуктового потока общая продолжительность режима регенерации должна быть равна продолжительности стадии адсорбции. Таким образом, продолжительность  $\tau_c$  полного цикла для каждого адсорбера составляет  $\tau_c = 2\tau_{\text{ads}}$  секунд, где  $\tau_{\text{ads}}$  – длительность стадии адсорбции. Длительность стадии адсорбции является ключевым параметром, определяющим эффективность работы установки КБА, зависит от типа и количества адсорбента и величины продуктового потока.

Опишем кратко элементы технологической схемы разделения и очистки газовой смеси по способу КБА. В качестве адсорберов применяют простейшие химические реакторы, представляющие собой, как правило, вертикальные цилиндрические аппараты, заполненные адсорбентом. Для улучшения системы газораспределения на входе в слой адсорбента и на выходе из слоя применяют специальные газораспределительные и газосборные устройства, а также используют дополнительные слои инертного зернистого материала. В случае больших тепловых эффектов адсорберы могут иметь теплосъемные элементы.

Адсорберы, применяемые в адсорбционных установках, могут иметь различное конструктивное оформление, влияющее на структуру потоков в адсорбционном слое (рис. 1.6) [169].

При осевом направлении (рис. 1.6, *a*) поток газа движется вдоль оси адсорбера. Основным преимуществом данного типа адсорберов является простота конструкции, надежность, стабильность аэродинамического режима, высокая удельная производительность. Недостатком является высокое аэродинамическое сопротивление слоя, а также сложность обеспечения коротких и сверхкоротких циклов, когда требуется обеспечить низкую скорость потока при его высоком расходе.



**Рис. 1.6. Направление газового потока в адсорбере:**  
*a* – осевое; *б* – радиальное; *в* – переменное

При радиальном направлении (рис. 1.6, б) газ направляется в центральную полость и через адсорбционный слой движется к периферии. Основными преимуществами данного типа адсорберов являются низкое аэродинамическое сопротивление, возможность работы в коротких и сверхкоротких циклах, обеспечение постоянной массовой скорости потока от входа к выходу. Недостатком является большая конструктивная сложность, связанная с необходимостью обеспечения отсутствия каналообразования в слое адсорбента из-за малой его толщины. Кроме того, существует необходимость обеспечения равномерного распределения потока на входе и выходе из слоя адсорбента в целях максимального использования емкости адсорбента и отсутствия застойных зон.

Конструкция адсорбера с внутренней цилиндрической или конической вставкой (рис. 1.6, в) используется в тех случаях, когда на различных участках необходимо обеспечивать различные скорости движения потока, и соответствующую интенсивность массообменных и теплообменных процессов.

Для повышения эффективности процесса адсорбционного разделения газовых смесей может быть применена многослойная структура адсорбентов в адсорбере, где каждый слой ориентирован на селективное поглощение определенных компонентов газовой смеси. Наилучшим решением является использование в лобовом слое адсорбентов, обладающих высокой активностью по парам воды, что предохраняет последующие слои адсорбента от потери сорбционной активности по целевым компонентам газовой смеси.

Важнейшим компонентом технологической схемы разделения газовой смеси по способу КБА является компрессор, обеспечивающий сжатие газа. По принципу действия выделяют поршневые компрессоры, винтовые компрессоры, роторные компрессоры (шестеренчатые и центробежные), мембранные, а также компрессоры динамического действия – турбокомпрессоры и турбонагнетатели. Обычно при одинаковой производительности поршневые компрессоры стоят дешевле, но создают много шума, а винтовые – дороже, тише, надежнее и экономичнее. Для создания небольшого давления (до 3 атм) применяются пластинчато-роторные, двухроторные, водокольцевые компрессоры, а также турбокомпрессоры.

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

Компрессор характеризуют производительностью (для нормальных условий – 1 атм,  $20^\circ\text{C}$ ), давлениями на всасывающем патрубке и на нагнетающем патрубке, мощностью двигателя. Если избыточное давление нагнетания (напор) меньше 1 атм, то вместо компрессора целесообразно использовать газо- или воздуходувку.

Компрессор приводится в действие приводом: электродвигателем или дизельным двигателем, мощность которых измеряется в киловаттах; следует помнить, что на каждый  $1 \text{ м}^3/\text{мин}$  производительности компрессора общего назначения (давление  $7 \dots 10$  атм) требуется около  $7 \dots 8$  кВт установленной мощности привода.

Газ при сжатии нагревается, поэтому при работе компрессора высвобождается большое количество тепла, для удаления которого требуется охлаждение (воздушное или водяное). Для последнего требуется подвод оборотной воды; поэтому для экономической оценки важен расход воды в единицу времени.

Напорный резервуар, сглаживая пульсации газа, обеспечивает запас сжатого газа при временном отключении компрессора, что повышает устойчивость работы технологической схемы. В большинстве случаев оптимальным является объем резервуара  $\sim 1 \text{ м}^3$  на каждые  $2 \dots 4 \text{ м}^3/\text{мин}$  производительности компрессора [127].

Для перераспределения газовых потоков в условиях конечного перепада используют специальное устройство – дроссель, который соединяет две области с конечным перепадом давлений.

Помимо адсорберов, компрессора и дросселей технологическая схема включает систему управляемых клапанов, теплообменник (если необходимо), очистную систему, состоящую из фильтра взвешенных частиц, сепаратора-центрифуги, аэрозольного фильтра на входе в адсорберы и противопылевого фильтра на выходе из адсорберов. В высокопроизводительных системах возможно использовать сжатый газ на стадии сброса, установив дополнительно газовую турбину.

При разработке процесса разделения газовых смесей по способу КБА в целях получения требуемого продуктового потока газа заданной чистоты выделяют три основных параметра, характеризующих качество технологической схемы:

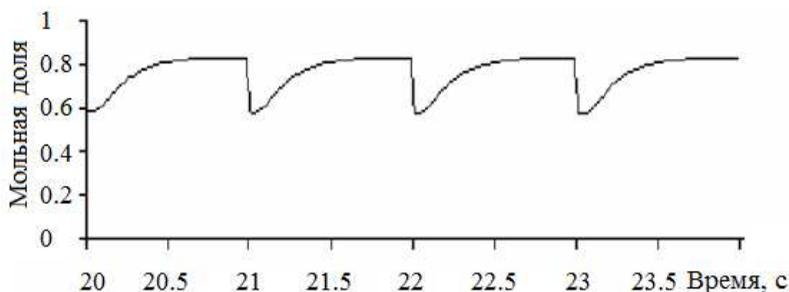
- 1) гидравлическое сопротивление слоя адсорбента;
- 2) объем слоя адсорбента;
- 3) величина продувочного потока в режиме регенерации.

Гидравлическое сопротивление слоя определяет не только потери энергии на фильтрацию газа. Взаимодействие движущегося вертикально вверх газового потока со слоем адсорбента ведет к возникновению эффекта ограниченного псевдооживления, когда гранулы адсорбента начинают смещаться друг относительно друга, что приводит к истиранию адсорбента и появлению значительного количества пыли в продуктивном потоке. Отметим, что даже при скорости фильтрующегося потока газа меньшей скорости начала псевдооживления слоя истирание гранул адсорбента также может быть очень сильным. Это обусловлено воздействием на гранулы изменяющихся «боковых» сил Кармана, вызывающих осциллирующие смещения гранул относительно друг друга [127]. Оба деструктивных эффекта с большой вероятностью проявляется при смене стадий, когда возникают большие градиенты давления. Поэтому очень важно контролировать скорости газовых потоков в переходных периодах процесса.

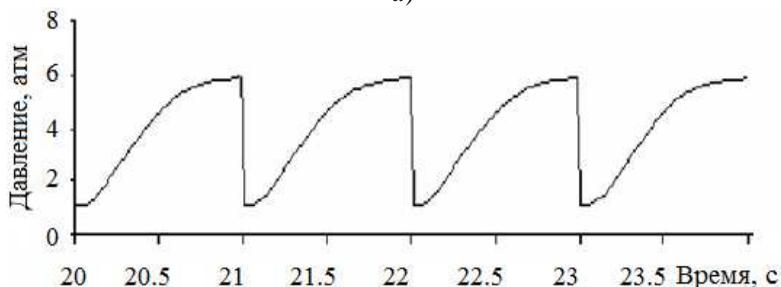
Стадия продувки слоя продуктовым газом в режиме регенерации имеет большое значение, если мы хотим достигнуть высокой степени очистки продуктового потока от хорошо сорбирующихся компонентов. Продувка осуществляется в противотоке с потоком в режиме адсорбции и преследует несколько целей:

- 1) вывести из слоя десорбирующиеся компоненты;
- 2) перенести теплоту адсорбции в область слоя, более концентрированную компонентами, т.е. в «лобовой» (по отношению к стадии адсорбции) слой адсорбента;
- 3) создать в слое приемлемое для режима адсорбции начальное распределение адсорбтивов между фазами.

Достижение этих целей способствует лучшей очистке слоя от сорбируемых компонентов и во многом определяет эффективность режима адсорбции [127].



а)



б)

**Рис. 1.7. Выход на стационарный режим установки разделения воздуха по способу КБА (продуктовый поток 500 л/мин, цеолит СаА, объем цеолита в одном адсорбере 5 л, длина слоя 0,5 м, давление на выходе компрессора 6 атм, длительность стадии адсорбции – 1 с, длительность стадии десорбции – 1 с):**

*а* – изменение мольной доли кислорода в продуктивном потоке;

*б* – изменение давления в продуктивном потоке

Установление режима стационарного периодического процесса наблюдается в течение многих (иногда сотен) циклов от начала работы: он характеризуется регулярным изменением концентрации и давления в продуктивном потоке на выходе адсорбера (рис. 1.7) [127].

В зависимости от типа адсорбента и адсорбционных характеристик системы адсорбент–адсорбтив время выхода на режим стационарного периодического процесса может достигать нескольких часов. Ускорение достижения стационарного режима может быть обеспечено первоначальным заполнением слоя адсорбента чистым конечным продуктом.

Развитие двухадсорберных технологических схем, работающих по способу КБА, заключается в выравнивании давлений между адсорберами, которое осуществляется путем сообщения объемов адсорберов со

стороны выхода продуктового газа и позволяет полезным образом использовать остаточное давление после стадии адсорбции для снижения энергозатрат установки. Недостатком рассмотренной схемы является то, что отсутствует отбор продуктового газа на выходе из адсорбера во время стадии выравнивания давлений, что приводит к уменьшению удельной производительности установки, а наличие дополнительной стадии приводит к усложнению конструкции установки и схемы управления потоками газа [130, 151 – 153, 155, 156, 164 – 166, 170 – 177].

Этот недостаток устраняется в многоадсорберных схемах, в которых за счет большего числа стадий достигается более мягкий режим функционирования и, как следствие, снижение эффекта истирания адсорбента и количества пыли в продуктивном потоке адсорбента в результате механического износа гранул адсорбента. Каждая дополнительная стадия выравнивания давлений сокращает энергозатраты на сжатие исходной смеси до давления адсорбции. В патентной литературе описаны схемы с тремя, четырьмя, пятью, шестью, девятью адсорберами, которые отличаются количеством стадий выравнивания давлений [164, 165, 178 – 180].

В патенте US 6340382 [174] предложена четырехадсорберная установка извлечения (концентрирования) водорода с чистотой ~99,9% из потока синтез-газа (60...90% водород, 10...40% примеси CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). Технологическая схема установки приведена на рис. 1.8.

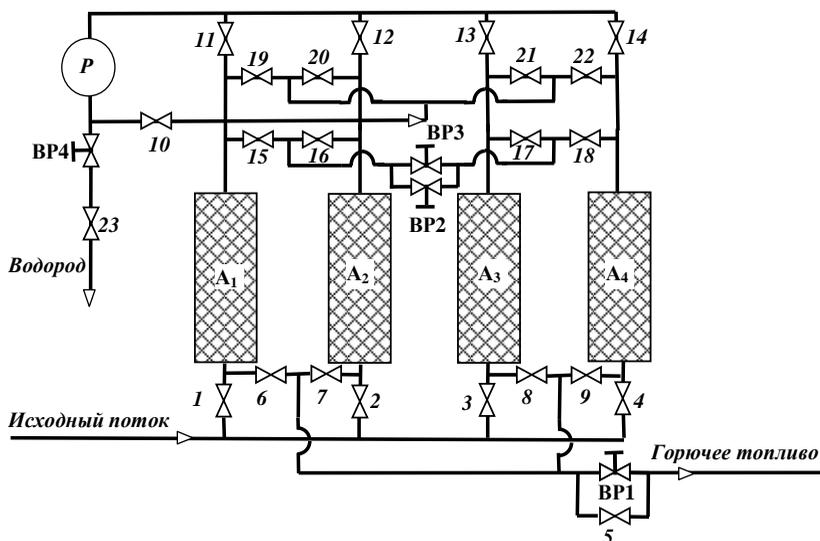


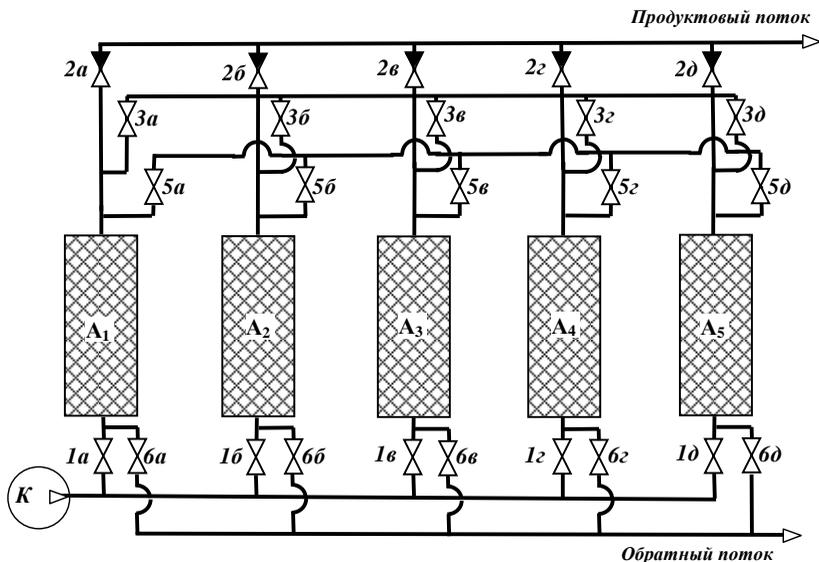
Рис. 1.8. Технологическая схема четырехадсорберной установки извлечения (концентрирования) водорода

В адсорберах применяется многослойный адсорбент, состоящий из слоев активного алюминия, активного угля и цеолитов CaX, LiA или LiX: слой активного алюминия осушает исходную газовую смесь; в слое активного угля поглощается практически вся фракция углекислого газа (более 99,85 мол. %), а также угарного газа и метана; цеолиты CaX, LiA или LiX адсорбируют азот и остаточные фракции углекислого газа, угарного газа и метана.

Проанализируем работу технологической схемы (рис. 1.8) на примере адсорбционной колонны  $A_1$ , на вход которой подается исходная газовая смесь (синтез-газ) компрессором при давлении 0,5...2,0 МПа (клапан 1 открыт, клапаны 2 – 4 закрыты). Основная часть продуктового потока, выходящего из адсорбера  $A_1$ , через клапан 11 поступает в ресивер, а другая часть продуктового потока направляется в адсорбер  $A_4$  для повышения в нем давления перед началом стадии адсорбции; далее стадия адсорбции в  $A_1$  прекращается и начинается в адсорбере  $A_4$ . Одновременно происходит выравнивание давления в адсорберах  $A_1$  и  $A_2$  и производится противоточная продувка (регенерация) адсорбера  $A_3$  путем прямого сброса газа из адсорбера  $A_1$ . При завершении продувки происходит выравнивание давления в адсорберах  $A_1$  и  $A_3$ , после чего начинается противоточная продувка адсорбера  $A_1$  продуктовым газом из адсорбера  $A_4$  под давлением, близким к атмосферному. По окончании продувки в адсорберах  $A_1$  и  $A_4$  постепенно повышается и выравнивается давление; дальнейший рост давления в  $A_1$  происходит при выравнивании давления в адсорбционной колонне  $A_2$ . Рабочее давление на стадии адсорбции достигается в колонне  $A_1$  путем подачи продуктового газа из адсорбера  $A_4$  под давлением, близким к атмосферному. Далее цикл в адсорбере  $A_1$ , начиная со стадии адсорбции, повторяется.

Операции, описанные выше для адсорбционной колонны  $A_1$ , производятся во всех адсорберах с определенным сдвигом во времени; при этом четверть времени цикла в одной адсорбционной колонне происходит стадия адсорбции, в то время как в других происходит изменение (повышение или понижение) давления или продувка. Время полного цикла составляет ~10 мин.

В работе [168] предложена технологическая схема пятиадсорберной установки с двумя операциями выравнивания давлений между адсорберами для получения кислорода с концентрацией ~95 об. % (рис. 1.9). Последовательность работы всех пяти адсорберов представлена на диаграмме давление – время (рис. 1.10). Проанализируем работу технологической схемы (рис. 1.9) на примере адсорбера  $A_1$ . В период  $0...0,2\tau_c$  в адсорбере  $A_1$  осуществляется стадия адсорбции (клапаны 1а и 2а открыты) и на выходе формируется продуктовый газ, обога-



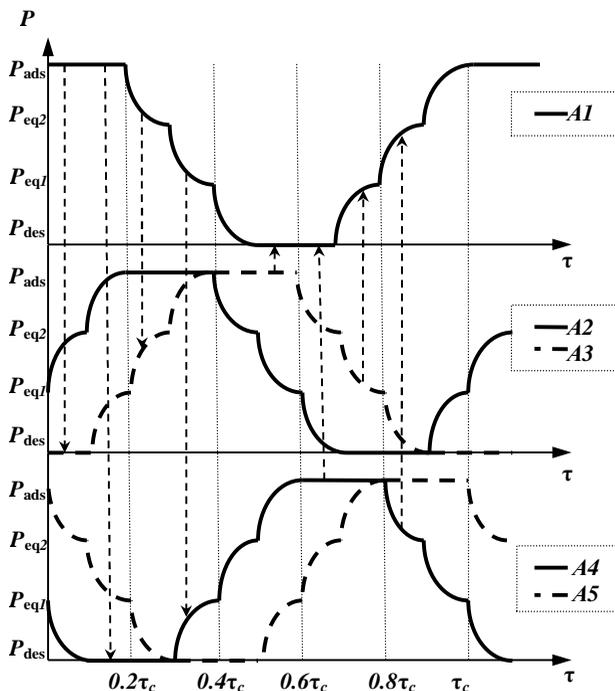
**Рис. 1.9. Технологическая схема пятиадсорберной установки разделения воздуха:**

К – компрессор; А – адсорберы; 1, 3, 5, 6 – управляемые клапаны; 2, 4 – обратные клапаны

щенный кислородом. При этом часть выходящего потока направляется в адсорбер  $A_3$  на противоточную промывку в целях регенерации адсорбента (клапаны 3а, 3в, 6в открыты), а затем на противоточную промывку в адсорбер  $A_4$  (клапаны 3а, 3г, 6г открыты).

В период  $0,2 \dots 0,4\tau_c$  осуществляется последовательное выравнивание давлений в адсорберах  $A_1$  и  $A_3$  (клапаны 5а и 5в открыты) до давления  $P_{eq2}$ , а потом в адсорберах  $A_1$  и  $A_4$  (клапаны 5а и 5г открыты) до давления  $P_{eq1}$ . В период  $0,4 \dots 0,5\tau_c$  осуществляется сброс остаточного давления до  $P_{des}$  (клапан 6а открыт).

В период  $0,5 \dots 0,7\tau_c$  осуществляется противоточная промывка и регенерация адсорбента продукционным потоком вначале из адсорбера  $A_3$  (клапаны 3в, 3а, 6а открыты), а потом из адсорбера  $A_4$  (клапаны 3г, 3а, 6а открыты). В период  $0,7 \dots 0,9\tau_c$  осуществляется последовательное выравнивание давлений в адсорберах  $A_1$  и  $A_3$  (клапаны 5а и 5в открыты) до давления  $P_{eq1}$ , а затем в адсорберах  $A_1$  и  $A_4$  (клапаны 5а и 5г открыты) до давления  $P_{eq2}$ . Окончательный подъем давления до  $P_{ads}$  осуществляется компрессором К. Далее цикл повторяется.

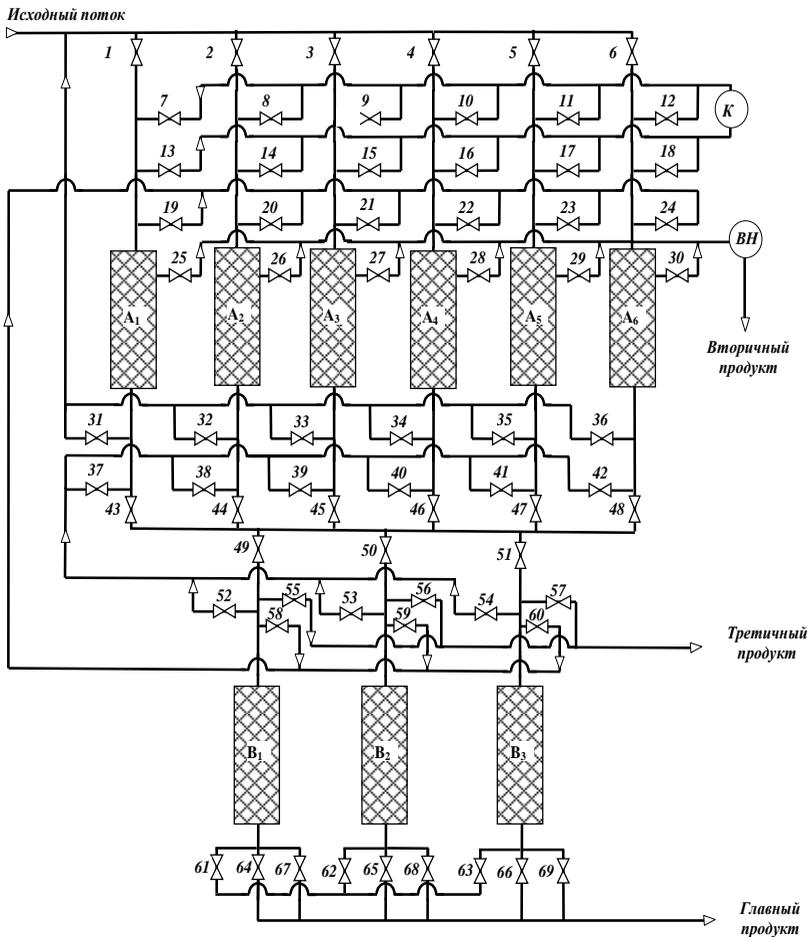


**Рис. 1.10. Циклограмма работы установки КБА с пятью адсорберами с двумя операциями выравнивания**

В патенте US 5133785 [181] предложена девятиадсорберная установка для извлечения (концентрирования) водорода из потока газовой смеси, поступающего из установки риформинга углеводородов. В качестве побочных компонентов в исходной газовой смеси рассматриваются метан, оксид углерода и азот.

Технологическая схема установки приведена на рис. 1.11. В качестве адсорбента в адсорберах верхнего ряда на схеме ряда используется цеолит NaX для извлечения диоксида углерода; в адсорберах нижнего ряда используется двухслойный адсорбент NaX-BaX для извлечения оксида углерода, метана и азота. Степень извлечения (концентрирования) водорода составляет 88%, чистота – 99,99%.

Проанализируем работу технологической схемы (рис. 1.11) на примере адсорбционной колонны  $A_1$ , на вход которой подается исходная газовая смесь при давлении 200...3500 кПа и температуре 5...65 °С. В адсорбере  $A_1$  осуществляется сорбция большей части диоксида углерода.



**Рис. 1.11. Технологическая схема адсорбционной установки для извлечения водорода и диоксида углерода**

Очищенный от диоксида углерода поток газовой водородсодержащей смеси направляется в адсорбционную колонну  $B_1$ , в которой на двухслойном адсорбенте  $NaX-BaX$  извлекаются оставшиеся примеси  $CO$ ,  $CH_4$  и  $N_2$ . Из колонны  $B_1$  выходит производственный поток, обогащенный водородом с чистотой 99,99%.

Далее в адсорбере  $A_6$  понижают давление до 100 кПа и производят продувку обогащенным диоксидом углерода из колонны  $A_6$ , т.е. производится регенерация адсорбента. Адсорбат (концентрированный

диоксид углерода) выводится из адсорбера  $A_1$  с помощью вакуум-насоса ВН, при этом давление в колонне доводится до  $5 \dots 25$  кПа. По окончании регенерации производится подъем давления в адсорбере  $A_1$  до рабочего значения  $200 \dots 3500$  кПа на стадии адсорбции путем противоточной подачи производственного газа из адсорбера  $B_1$  в адсорбер  $A_1$ , и при достижении в колонне  $A_1$  рабочего давления цикл повторяется.

Операции, описанные выше для адсорбционной колонны  $A_1$ , производятся во всех адсорберах  $A_1 - A_6$  с определенным сдвигом во времени, при этом в течение  $1/6$  времени цикла только один из адсорберов  $A_1 - A_6$  и  $B_1 - B_3$  находится на стадии адсорбции. Длительность стадии адсорбции составляет 4 мин. Поскольку время рабочего цикла адсорберов  $B_1 - B_3$  в 2 раза меньше времени рабочего цикла адсорберов  $A_1 - A_6$ , то каждый из адсорберов  $B_1 - B_3$  работает попеременно с двумя адсорберами из ряда адсорберов  $A_1 - A_6$ . Время рабочего цикла адсорбционных колонн  $A_1 - A_6$  составляет 24 мин.

В работе [181] установлено, что при увеличении количества стадий выравнивания давлений между адсорберами от 2 до 9 при разделении воздуха степень извлечения кислорода увеличивается на  $\sim 9\%$ , при этом удельная производительность снижается на  $\sim 30\%$ .

Схемы с небольшим количеством адсорберов (2–3) подходят для установок газоразделения с относительно небольшим коэффициентом отношения давлений адсорбции и десорбции (например, для установок разделения воздуха и концентрирования кислорода, где  $P_{\text{ads}} = 6 \cdot 10^5$  Па,  $P_{\text{des}} = 1 \cdot 10^5$  Па). Многоадсорберные схемы с дополнительными стадиями перспективны для повышения степени извлечения целевого компонента, а также более плавной смены стадий (например, для установок извлечения (концентрирования) водорода, где  $P_{\text{ads}} = 30 \cdot 10^5$  Па,  $P_{\text{des}} = 1 \cdot 10^5$  Па) и рационального использования дорогостоящих адсорбентов. Вакуум-напорные схемы позволяют обеспечить максимальный коэффициент отношения давлений  $P_{\text{ads}}/P_{\text{des}}$  и, как следствие, повышенную удельную производительность установок адсорбционного разделения по способу КБА; при этом возрастает конструктивная сложность технологических схем за счет использования вакуум-насоса. Следует также отметить, что рекомендации по выбору схемотехнических решений в литературе практически отсутствуют, а при сравнительном анализе альтернативных вариантов технологических схем организации процесса адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА критерии ресурсосбережения адсорбента и надежности функционирования запорно-регулирующей арматуры (дросселей, клапанов и т.п.) не учитываются.

#### **1.4. СОВРЕМЕННЫЕ СРЕДСТВА И МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ, ОПТИМИЗАЦИИ И ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИНФОРМАЦИИ**

Стремительное развитие вычислительной техники и информационных технологий в последней четверти XX в. и начале XXI в. явилось стимулом развития и применения математических методов в технике и технологии, привело к выработке методологии математического моделирования сложных химико-технологических процессов, установок и систем и ознаменовалось массовым созданием пакетов моделирующих программ, предназначенных для их анализа, оптимизации и проектирования. Системный анализ, теория процессов и аппаратов химической технологии, компьютерное моделирование, теория оптимизации и принятие решений становятся основным подходом к решению сложных задач синтеза (проектирования) и исследования химико-технологических процессов и установок в условиях частичной неопределенности исходных данных; становится востребованной разработка новой методологии – учения об организации деятельности при создании и исследовании работоспособных энерго- и ресурсосберегающих химико-технологических процессов и установок в условиях неопределенности. Целью компьютерного моделирования и математического проектирования является определение оптимальной «конструкции» (технологической схемы и аппаратурно-технологического оформления) химико-технологической системы – процесса, аппаратов и установки в целом с использованием в качестве критерия оптимальности какого-либо технологического (чистота, степень извлечения (концентрирования) продуктового газа, удельная производительность установки КБА и т.д.) или экономического показателя – прибыли, себестоимости продукции, приведенных затрат на производство и т.д.

Решение этой задачи осуществляется, как правило, в условиях неточности исходной физико-химической, технологической и экономической информации, а проектирование установок КБА проводится с использованием неточных математических моделей и, кроме того, во время функционирования установки часто изменяются ее внутренние характеристики, а также условия внешней среды. В результате приходится формулировать и решать задачу создания такой «конструкции» установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей, которая гарантирует:

1) оптимальное значение некоторого показателя (технологического или экономического), оценивающего работу ТП/установки КБА за определенный период времени ее эксплуатации;

2) сохранение работоспособности ТП/установки КБА (выполнение требований технологического регламента) в ходе эксплуатации, несмотря на использование неточных математических моделей и случайные изменения внутренних и внешних неопределенных факторов [51, 182, 183].

Все это способствовало возникновению и становлению теории гибкости технических систем – теории создания (синтеза) работоспособных химико-технологических процессов и установок в изменяющихся условиях эксплуатации. Существенное развитие эта теория получила в работах профессора И. Гроссмана и его сотрудников в Университете имени Карнеги и Меллона (г. Питтсбург, США) [184 – 187]. Согласно этой теории, при синтезе (проектировании) химико-технологических систем могут быть найдены такие конструкции аппаратов, технологические схемы установок (структуры соединения аппаратов) и режимы их функционирования, при которых создаваемая химико-технологическая система точно или с заданной вероятностью будут удовлетворять требованиям технического задания на проектирование и технологического регламента эксплуатации. Условие работоспособности химико-технологических процессов и установок было формализовано профессором И. Гроссманом в виде функции гибкости, неположительное значение которой гарантирует работоспособность проектируемого технологического объекта в изменяющихся условиях эксплуатации вследствие частичной неопределенности исходных данных для проектирования [188]. Понятно, что создание новых энерго- и ресурсосберегающих технологий становится бесперспективным без учета требования работоспособности химико-технологических процессов и установок в постановке задачи их проектирования.

Однако до настоящего времени продолжается использование традиционного подхода, основанного на применении коэффициентов запаса к оптимальным решениям, полученным в рабочей точке области неопределенности технологических параметров проектируемой технологической установки. Очевидно, что такой подход не гарантирует выполнение проектных требований в изменяющихся условиях функционирования технологической установки и может привести либо к неработоспособным, либо к слишком дорогостоящим проектам.

Учет неопределенности в исходной информации неизбежно приводит к постановкам задач проектирования оптимальных химико-технологических процессов и установок в виде задач стохастической оптимизации, учитывающих неопределенность в различной форме как в критерии, так и в ограничениях задачи оптимизации. В области развития теории гибкости химико-технологических систем за последние десятилетия получены новые результаты в работах И. Гроссмана

(I. E. Grossmann) и его учеников L. T. Biegler, E. N. Pistikopoulos, C. A. Floudas, профессоров Г. М. Островского, Ю. М. Волина, Н. Н. Зияждинова, Т. В. Лаптевой, А. Ф. Егорова, С. И. Дворецкого, Д. С. Дворецкого, В. А. Холоднова и др. [189 – 198].

При этом до настоящего времени отсутствуют простые инженерные алгоритмы и методики решения практических задач создания и исследования работоспособных химико-технологических процессов и систем в условиях частичной неопределенности исходных данных.

Как утверждалось в п. 1.1, математическое моделирование как «третий» метод познания (конструирования, проектирования) сочетает в себе многие достоинства как теории, так и эксперимента [199]. Его сущность заключается в замене проектируемого или исследуемого объекта его «образом» – математической моделью и в дальнейшем оперировании с моделью и реализуемыми на ЭВМ вычислительно-логическими алгоритмами (пакетами прикладных программ), проблемно-ориентированными информационными базами накопленных данных и знаний.

#### **1.4.1. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ**

Построение математической модели (ММ) конкретного технологического процесса (ТП) адсорбционного разделения газовой смеси и извлечения продуктового газа по способу КБА, например кислорода или водорода, заключается в определении/выборе подходящей в некотором смысле структуры уравнений типа (1.3) – (1.8) и идентификации их параметров/коэффициентов по экспериментальным данным  $x^3, y^3 = \bar{y} + \zeta$ , таких, что решения этих уравнений с известными параметрами/коэффициентами будут в достаточной мере близки к  $\bar{y}$ , где  $x, y$  – векторы независимых и зависимых координат ТП/установки КБА;  $\zeta$  – случайная помеха;  $x^3, y^3$  – экспериментальные данные;  $\bar{y}$  – точная реакция ТП/установки КБА на воздействие  $x^3$ .

Качество еще не построенной модели обычно характеризуется следующими критериями:

- 1) трудоемкость построения ММ;
- 2) удобство/простота использования ММ;
- 3) адекватность ММ [3, 200].

Следуя приведенной в п. 1.1 процедуре построения математической модели ТП/установки КБА с использованием формулы аналитического метода, сконструируем ряд приемлемых структур ММ, вводя соответствующие допущения и выбирая из физико-химической модели нужный режим функционирования, те или иные свойства, обязательные физико-химические явления (табл. 1.6).

**1.6. Физико-химическая модель технологического процесса  
разделения многокомпонентной газовой смеси и  
извлечения продуктового газа**

Пространственная размерность задачи		
1. Одномерная (1D)	1а. Двухмерная (2D)	1б. Трехмерная (3D)
Многокомпонентность газовой смеси		
2. Бинарная	2а. Трехкомпонентная	3б. Многокомпонентная
Режим работы технологического процесса (установки)		
3. Статика	3а. Динамика	
Свойства технологического процесса		
4. Линейность изотермы адсорбции-десорбции	4а. Нелинейность изотермы адсорбции-десорбции	
5. Десорбционная ветвь изотермы адсорбции компонентов газовой смеси совпадает с адсорбционной	5. Десорбционная ветвь изотермы адсорбции компонентов газовой смеси не совпадает с адсорбционной	
6. Сосредоточенность координат	6а. Распределенность координат	
7. Стационарность	7а. Нестационарность	
8. Незначимые физико-химические явления: 1) диффузия компонентов в потоке газовой смеси; 2) массообмен между газовой фазой и адсорбентом; 3) массопроводность в твердой фазе; 4) теплопроводность в движущейся газовой фазе; 5) теплообмен между газовой фазой и адсорбентом;	8а. Значимые физико-химические явления: 1) диффузия компонентов в потоке газовой смеси; 2) массообмен между газовой фазой и адсорбентом; 3) массопроводность в твердой фазе; 4) теплопроводность в движущейся газовой фазе; 5) теплообмен между газовой фазой и адсорбентом;	

<p>б) адсорбция компонентов газовой смеси на поверхности и в микропорах цеолитового адсорбента с выделением тепла;</p> <p>7) десорбция компонентов газовой смеси из микропор и с поверхности цеолитового адсорбента с поглощением тепла;</p> <p>8) внешнедиффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси;</p> <p>9) внутриффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси;</p> <p>10) процесс адсорбции компонентов газовой смеси осуществляется в смешанно-диффузионной области (экспериментальная кривая кинетики адсорбции содержит два периода)</p>	<p>б) адсорбция компонентов газовой смеси на поверхности и в микропорах цеолитового адсорбента с выделением тепла;</p> <p>7) десорбция компонентов газовой смеси из микропор и с поверхности цеолитового адсорбента с поглощением тепла;</p> <p>8) внешнедиффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси;</p> <p>9) внутриффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси;</p> <p>10) процесс адсорбции компонентов газовой смеси осуществляется в смешанно-диффузионной области (экспериментальная кривая кинетики адсорбции содержит два периода)</p>
---	---

Непосредственное формирование структуры соответствующей ММ ТП/установки КБА заключается в использовании известных уравнений, описывающих выбранные физико-химические явления, и выводе дифференциальных (реже – конечных) уравнений баланса субстанции (массы, энергии, импульса) с учетом аппаратурно-технологического оформления технологического процесса (в форме граничных условий) и свойств перерабатываемых веществ. Получаемая структура ММ включает не только алгебраические операции, но и обыкновенные/частные производные, операторы Лапласа, Пуассона и др., а соответствующая ММ ТП/установки КБА состоит из всевозможных нелинейных/линейных обыкновенных дифференциальных уравнений, параболических и гиперболических соотношений с частными производными, конечных (алгебраических) соотношений. Укажем, что во все эти уравнения входят неизвестные параметры/коэффициенты, имеющие,

как правило, физическую или химическую трактовку, вдобавок зависящие иногда от выходных координат у исследуемой или проектируемой установки КБА и всегда нуждающиеся в определении по экспериментальным данным  $x^3, y^3$ .

Рассмотрим уравнения (1.3) – (1.8) динамики адсорбции (см. п. 1.2) в более простой форме, приняв ряд упрощающих допущений:

1) подвижная фаза несжимаема и концентрация адсорбируемого вещества такова, что можно пренебречь изменениями плотности потока вследствие убыли адсорбтива и малого коэффициента термического расширения;

2) движение газового потока осуществляется в одном аксиальном направлении  $z$  с постоянной скоростью  $v_g$  ( $v_g = \text{const}$ ).

В этом случае динамика циклических процессов адсорбции-десорбции описывается системой уравнений: материального и теплового балансов, изотермы адсорбции-десорбции, кинетики адсорбции-десорбции и гидродинамики газового потока в зернистом слое адсорбента.

С учетом принятых допущений уравнение покомпонентного материального баланса записывается в виде [3]

$$\frac{\partial c_k(z, \tau)}{\partial \tau} + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial a_k(z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial (c_k v_g)}{\partial z} = D_{l,k} \frac{\partial^2 c_k(z, \tau)}{\partial z^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.9)$$

где  $c_k$  – мольная концентрация  $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – порозность слоя адсорбента, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $D_{l,k}$  – эффективный коэффициент продольной диффузии  $k$ -го компонента газовой смеси, м<sup>2</sup>/с.

Численные значения коэффициентов продольного переноса определяют экспериментально [201].

Следует отметить, что функционирование установок КБА при разделении многокомпонентной газовой смеси и извлечении продуктового газа осуществляется в «статическом» режиме – в режиме стационарного периодического процесса, выход на который достигается после определенного ~10 и более числа циклов. Расчет «статического» режима периодического процесса осуществляется путем решения уравнений математической модели динамики ТП/установки КБА на отрезке времени  $[0, t_{\text{css}}]$ , где  $t_{\text{css}} = \sim(10 \text{ и более})\tau_c$ ,  $\tau_c$  – время цикла адсорбция–десорбция.

Для описания кинетики процесса массообмена  $k$ -го компонента газовой смеси с адсорбентом необходимо проведение экспериментальных исследований и получение экспериментальных кинетиче-

ских кривых для обоснования области массопереноса (внешнедиффузионной, внутридиффузионной, смешанно-диффузионной) и определения коэффициентов массоотдачи и массопроводности в пористой среде адсорбента.

Если на кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси лимитирующее влияние оказывает внешнедиффузионное сопротивление, то кинетическое уравнение записывают следующим образом [3]:

$$\frac{da_k}{d\tau} = \beta_{mt, k} (c_k - c_k^*), \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.10)$$

где  $a_k$  – величина адсорбции  $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $\tau$  – время,  $\tau \in [0, \tau_{ads}]$ ;  $\tau_{ads}$  – продолжительность стадии адсорбции, с;  $\beta_{mt, k}$  – коэффициент внешнего массообмена (массоотдачи)  $k$ -го компонента газовой смеси с адсорбентом, отнесенный к единице объема адсорбента, 1/с;  $c_k$  – текущая концентрация  $k$ -го компонента в потоке газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $c_k^*$  – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции  $a_k$ , моль/м<sup>3</sup>.

Другой часто используемой формой кинетического уравнения является формула, в которой движущая сила внутридиффузионного процесса адсорбции записывается как разность концентраций адсорбата в твердой фазе (формула Глюкауфа) [3, 53]:

$$\frac{da_k}{d\tau} = \beta_{kin, k} (a_k^* - a_k), \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.11)$$

где  $a_k$  – текущая величина адсорбции  $k$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>;  $a_k^*$  – величина адсорбции  $k$ -го компонента, равновесная текущей концентрации  $c_k$  адсорбтива на внешней поверхности гранул, моль/м<sup>3</sup>;  $\beta_{kin, k}$  – коэффициент массопроводности (кинетический коэффициент)  $k$ -го компонента в пористой среде адсорбента, 1/с.

Для определения коэффициентов массоотдачи  $\beta_{mt, k}$ ,  $\beta_{kin, k}$  в первом приближении используются критериальные уравнения [202]; их уточнение производится по экспериментальным кривым кинетики соответственно в первом ( $\beta_{mt, k}$ ) и втором ( $\beta_{kin, k}$ ) периодах адсорбции (десорбции) [203 – 206].

При описании кинетики смешанно-диффузионного процесса при разделении многокомпонентной газовой смеси и извлечении продуктового газа обычно используют либо формулу (1.10) или (1.11) с общим коэффициентом  $\beta_0$  массопередачи, представляющим величину, обратную общему сопротивлению в системе (складывается из сопротивлений внешней и внутренней массоотдачи) [3, 53].

В большинстве статей зарубежных ученых наиболее часто при моделировании процессов адсорбции-десорбции в установках КБА для описания равновесного состояния процессов адсорбции-десорбции используется уравнение изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха для многокомпонентной газовой смеси [110, 207 – 209]:

$$a_k^* = \frac{(b_{1,k} - b_{2,k}T_a)b_{3,k} \exp(b_{4,k}/T_a)c_k^{(b_{5,k}+b_{6,k}/T_a)}}{1 + \sum_j b_{3,j} \exp(b_{4,j}/T_a)c_j^{(b_{5,j}+b_{6,j}/T_a)}}, \quad k, j = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.12)$$

где  $T_a$  – температура адсорбента, К;  $c_k$  – концентрация  $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $b$  – вектор параметров изотермы (табл. 1.7).

В работах советских и российских ученых, наряду с уравнением изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха (1.12), часто при моделировании процессов адсорбции-десорбции в установках КБА используются уравнения Дубинина–Радушкевича (1.13) и Дубинина–Астахова (1.14), полученные на основе разработанной академиком М. М. Дубининым теории объемного заполнения микропор [54, 210]:

$$a_k^* = \rho_a \frac{W_0}{V_k^*} \exp \left[ -B \frac{T_g^2(z, \tau)}{\sigma_k^2} \left( \lg \left( \frac{P_{\text{sat},k}}{P_k} \right) \right)^2 \right]; \quad (1.13)$$

$$a_k^* = \rho_a \frac{W_0}{V_k^*} \exp \left[ -B \frac{T_g^2(z, \tau)}{\sigma_k^2} \left( \lg \left( \frac{P_{\text{sat},k}}{P_k} \right) \right)^n \right], \quad (1.14)$$

где  $\rho_a$  – плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $W_0$  – предельный адсорбционный объем, см<sup>3</sup>/г;  $V_k^*$  – мольный объем  $k$ -го компонента, см<sup>3</sup>/моль;  $B$  – параметр, характеризующий преобладающий размер микропор адсорбента, 1/К<sup>2</sup>,  $B = (2,303R/E)^2$ ;  $E$  – характеристическая энергия адсорб-

### 1.7. Значения параметров уравнения изотермы адсорбции

Компонент	$b_1$	$b_2 \times 10^{-2}$	$b_3 \times 10^{-4}$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
H <sub>2</sub>	4,314	-1,06	25,15	458	0,986	43,03
CO <sub>2</sub>	10,03	-1,858	1,578	207	3,823	2098
CO	11,845	-3,13	202	763	-5,648	-931,3

ции, Дж/моль;  $T_g$  – температура газовой фазы в слое адсорбента, К;  $\sigma_k$  – коэффициент аффинности  $k$ -го компонента к стандартному газу, отн. ед.;  $P_{s, k}$ ,  $P_k$  – давление насыщения и парциальное давление  $k$ -го компонента газовой смеси, Па [211].

С учетом принятого допущения об одномерности задачи математического моделирования процесса разделения и очистки многокомпонентной газовой смеси и извлечения продуктового газа запишем уравнения гидродинамики газового потока в зернистом слое адсорбента с учетом его пористой структуры [24, 40]:

– уравнение неразрывности потока (общего материального баланса)

$$\sum_{k=1}^K c_k \frac{\partial v_g(z, \tau)}{\partial z} - v_g \left( \frac{\partial \sum_{k=1}^K c_k(z, \tau)}{\partial z} \right) = 0; \quad (1.15)$$

– уравнение Эргуна [5, 109, 212, 213]

$$\frac{\partial P(z, \tau)}{\partial z} = - \left( \frac{150(1-\varepsilon)^2}{(d_{gr}\zeta)^2 \varepsilon} \mu_g v_g(z, \tau) + 1,75 M_g \rho_g \frac{(1-\varepsilon)}{d_{gr}\zeta \varepsilon^3} v_g^2(z, \tau) \right), \quad (1.16)$$

где  $P$  – давление газовой смеси, Па, в режиме адсорбции  $P = P_{ads}$ , в режиме десорбции  $P = P_{des}$ ;  $\varepsilon$  – порозность насыпного слоя адсорбента, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\zeta$  – коэффициент сферичности гранул адсорбента;  $\mu_g$  – динамическая вязкость газовой смеси, Па·с;  $M_g$  – молекулярная масса газовой смеси, кг/моль;  $\rho_g = \frac{P(z, \tau)M_g}{RT_g(z, \tau)}$  – плотность газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>;

$R$  – универсальная газовая постоянная;  $d_{gr}$  – эквивалентный диаметр зерна (гранулы) адсорбента, м.

Для оценки перепада давления в слое при фильтрации через него газового потока можно воспользоваться модифицированным соотношением Эргуна

$$\Delta P / L = E_1 \mu_g v_A + E_2 \rho_0 v_A^2,$$

где  $E_1 = 150(1-\varepsilon)^2 / (\varepsilon^3 d_{gr}^2)$ ,  $E_2 = 1,75(1-\varepsilon) / (\varepsilon^2 d_{gr})$ ,  $v_A = w_0 / (\rho_0 S_A)$ ;  $L$  – длина слоя, м;  $v_A$  – линейная скорость газа в пересчете на полное сечение адсорбера, м/с;  $\varepsilon$  – порозность слоя, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $w_0$  – массовая скорость газа на входе в слой, кг/с;  $\rho_0$  – плотность газа на входе в слой, кг/м<sup>3</sup>;  $S_A$  – площадь поперечного сечения слоя адсорбента, м<sup>2</sup>;  $\mu_g$  – динамическая вязкость газовой смеси, Па·с.

Уравнение теплового баланса для элементарного объема зернистого слоя адсорбента по форме записывается аналогично уравнению

материального баланса. Для адиабатического процесса уравнение теплового баланса для газовой фазы может быть записано следующим образом [40, 214, 215]:

$$\begin{aligned} c_p^g \rho_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial \tau} + \alpha_{hd} S_{gr} (T_g(z, \tau) - T_a(z, \tau)) + c_p^g \rho_g v_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial z} = \\ = \lambda_g \frac{\partial^2 T_g(z, \tau)}{\partial z^2}, \end{aligned} \quad (1.17)$$

где  $c_p^g$  – удельная объемная теплоемкость газовой смеси, Дж/(кг·К);  $v_g$  – скорость потока газовой смеси, м/с;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы, Вт/(м·К);  $\alpha_{hd}$  – коэффициент теплоотдачи от газовой фазы к адсорбенту, отнесенный к единице раздела фаз, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S_{gr} = (1 - \varepsilon) \frac{3}{r_{gr}}$  – коэффициент удельной поверхности гранул адсорбента с эквивалентным радиусом  $r_{gr}$ , м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Теплообмен между твердым телом и потоком газовой фазы лимитируется или внешней теплоотдачей, или теплопроводностью гранул, или определяется совместно этими двумя механизмами. В реальных условиях работы зернистых слоев адсорбентов теплообмен, в отличие от массообмена, практически полностью определяется теплоотдачей от ядра потока к внешней поверхности частиц твердого тела [216]. Распространение же тепла в частице происходит достаточно быстро и с учетом этого уравнение передачи тепла в элементарном объеме зернистого слоя адсорбента можно записать в следующем виде [3, 28, 53]:

$$\alpha_{hd} S_{gr} (T_g(z, \tau) - T_a(z, \tau)) + \sum_{k=1}^K \Delta h_k \frac{\partial a_k(z, \tau)}{\partial \tau} = c_p^a \rho_a \frac{\partial T_a(z, \tau)}{\partial \tau}, \quad (1.18)$$

где  $c_p^a$  – удельная теплоемкость адсорбента, Дж/(кг·К);  $\rho_a$  – насыпная плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $T_g$  – текущая температура ядра потока, К;  $T_a$  – текущая температура гранул адсорбента, К;  $\Delta h_k$  – теплота адсорбции  $k$ -го компонента газовой смеси, Дж/моль.

Для определения коэффициента теплоотдачи  $\alpha_{hd}$  в первом приближении используются критериальные уравнения [202]; их уточнение производится по экспериментальным кривым изменения температуры в слое адсорбента [3, 53].

Представленные уравнения математической модели процессов адсорбции-десорбции в адсорбере установки КБА (1.3) – (1.18) являются системой 1D-дифференциальных уравнений в частных и обыкновенных

венных производных и дополняются соответствующими начальными и граничными условиями, которые задаются для каждой стадии цикла процесса КБА [3, 53].

Проведем поэтапный аналитический обзор возможных методов решения частных задач при построении математической модели динамики технологического процесса и установки разделения и очистки газовых смесей по способу КБА. В пункте 1.1 при рассмотрении взаимосвязи аргументов математической модели мы условно обозначали систему уравнений ММ ТП/установки КБА адсорбционного разделения и очистки газовых смесей (например, (1.3) – (1.18)), нелинейной по  $x$ ,  $y$  и дважды непрерывно дифференцируемой по аргументам  $x$ ,  $u$ ,  $d$ ,  $y$  и параметру  $b$  вектор-функцией  $F(x, u, d, y, b) = 0$ .

1. На первом этапе решается задача структурной идентификации математической модели ТП/установки КБА адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением: требуется получить структуру уравнений ММ, такую, что она будет описывать поведение исследуемого ТП адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с циклически изменяющимся давлением с допустимой или желаемой погрешностью  $\delta_d$ .

Эвристический алгоритм выбора подходящей структуры  $F(x, u, d, y, b)$  и самой математической модели с желаемой погрешностью  $\delta_d$  базируется на принципе «от простого – к сложному» и понятии сложности структуры системы уравнений ММ ТП/установки КБА; конструируется ряд приемлемых структур  $F_1(\cdot)$ ,  $F_2(\cdot)$ , ...,  $F_m(\cdot)$ , таких, что каждая  $i$ -я структура сложнее  $(i - 1)$ -й. Далее на исследуемой установке КБА проведем нужный эксперимент, состоящий из  $N$  опытов, и получим данные  $x^j, y^j$ , где  $x^j = \{x_j^j\}$ ,  $y^j = \{y_j^j\}$ ,  $j = \overline{1, N}$ .

2. Выберем самую простую (минимально сложную) структуру  $F_1(x, u, d, y, b)$ , где  $b$  – некоторый символ; задавшись произвольным параметром  $\tilde{b}$ , найдем численным методом решение  $y_1 = y_1(x, \tilde{b})$  системы уравнений математической модели ТП/установки КБА.

3. Решим некоторым регулярным методом задачу параметрической идентификации с использованием экспериментальных данных  $x^j, y^j$  и решения  $y_1 = y_1(x, \tilde{b})$ : в результате найдем параметр  $b_1^* = b(x^j, y^j, F_1)$ , существенно зависящий от структуры  $F_1(\cdot)$ .

4. Подставим параметр  $b_1^*$  в уравнение  $F_1(\tilde{x}^j, u, y, b_1^*) = 0$  и численным методом найдем решение  $y_1 = y_1(\tilde{x}^j, b_1^*)$ , где  $\tilde{x}^j$  – не использованные в п. 3 данные.

5. Вычислим «невязку» (разность) между экспериментальными данными  $\tilde{y}^3$  и расчетными  $y_1(\tilde{x}^3, b_1^*)$ :  $\|\tilde{y}^3 - y_1(\tilde{x}^3, b_1^*)\|^2 = \rho_1$ .

6. Сравним  $\rho_1$  с  $\delta_d$ : если  $\rho_1 < \delta_d$ , то задачи структурной и параметрической идентификации решены, т.е. построена подходящая ММ ТП/установки КБА, удовлетворяющая требованиям пользователя; если  $\rho_1 \geq \delta_d$ , то возврат к п. 2, выбор более сложной структуры  $F_2(\cdot)$  и так далее, до тех пор, пока для некоторой структуры  $F_\lambda(\cdot)$ ,  $\lambda \leq m$  не выполнится условие  $\rho_\lambda < \delta_d$ .

#### 1.4.2. ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Уточним наши знания о технологическом процессе адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА. Нам известны экспериментальные данные  $x^3, y^3$ , характеризующий статический или динамический режим работы ТП/установки КБА: в первом случае имеем числовые векторы  $x_i^3, y_i^3, i = 1, \overline{N_1}, N_1$  – число независимых опытов; во втором случае имеем вектор-функции  $x_i^3(t), y_i^3(t), i = 1, \overline{N_1}, t \in [0, T], T$  – длительность опыта. Напомним, что  $x^3$  измерен точно, а  $y^3$  – точная реакция технологического ТП/установки КБА на воздействие  $x^3, \zeta$  – случайная помеха с нулевым средним и конечной дисперсией  $\sigma_\zeta^2$ . Кроме того, известна структура математической модели  $F(x, u, d, y, b) = 0$  в форме дифференциальных уравнений (с частными или обыкновенными производными для описания динамики ТП/установки КБА) или конечных уравнений (для описания статики ТП/установки КБА).

Подставим в уравнение  $F(x, u, d, y, b) = 0$  вектор-функцию  $x^3(t)$  и найдем его численное решение  $y(t, b) = y(t, x^3(t), y^3(0), b)$  при начальных условиях  $y^3(0)$ . Теперь можно сформулировать задачу параметрической идентификации уравнений математической модели технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовой смеси по способу КБА: найти вектор-параметр  $b^*$ , такой, что решение  $y(t, b^*)$  системы уравнений ММ ТП/установки КБА будет максимально близким в среднем на интервале  $[0, T]$  к функции  $\bar{y}(t)$ , т.е.

$$\int_0^T (y(t, b^*) - \bar{y}(t))^2 dt \approx 0.$$

Однако функция  $\bar{y}(t)$ , являющаяся точной реакцией ТП/установки КБА на воздействие  $x^3(t)$  при отсутствии помехи  $\zeta(t)$ , неизвестна,

поэтому в дальнейшем будем использовать экспериментально полученную аддитивную смесь  $y^3(t) = \bar{y}(t) + \zeta(t)$ . Введем новую функцию переменной  $b$

$$\Phi(b) = \int_0^T (y(t, b) - y^3(t))^2 dt ,$$

характеризующую расстояние или «невязку» между численным решением  $y(t, b)$  системы уравнений ММ ТП/установки КБА и экспериментальной зависимостью  $y^3(t)$ . Запишем задачу параметрической идентификации в окончательной форме: найти  $b^* \in B$ , такое, что

$$\Phi(b^*) = \int_0^T (y(t, b^*) - y^3(t))^2 dt = \min_{b \in B} \Phi(b) , \quad (1.19)$$

где  $b$  принадлежит некоторому незамкнутому ограниченному и выпуклому множеству  $B$ , задаваемому, например, неравенствами  $b^- < b < b^+$ , где  $b^-$  и  $b^+$  – нижняя и верхняя грани  $B$ , известные из физических соображений для каждого конкретного ТП адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА.

Таким образом, задача параметрической идентификации уравнений ММ ТП/установки КБА сведена к аргументной задаче (1.19) нахождения параметра  $b^*$ , доставляющего безусловный минимум функции многих переменных  $\Phi(b)$ . Полезно указать, что минимальное значение функции  $\Phi(b)$  всегда больше нуля; пусть найден параметр  $b^*$ , такой, что справедливо условие  $y(t, b^*) \equiv \bar{y}(t)$ , тогда имеем

$$\Phi(b^*) = \int_0^T (y(t, b^*) - \bar{y} - \zeta(t))^2 dt = \int_0^T \zeta^2(t) dt = T\hat{\sigma}_\zeta^2 ,$$

где  $\hat{\sigma}_\zeta^2$  – оценка дисперсии, стремящаяся по вероятности к  $\sigma_\zeta^2$  при  $T \rightarrow \infty$ .

#### 1.4.3. АНАЛИЗ АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

На данном этапе построения ММ ТП/установки КБА нам известно векторное уравнение  $F(x, u, d, y, b^*) = 0$ , вектор-параметров  $b^*$  которой определен по экспериментальным данным  $x_i^3(t), y_i^3(t), i = \overline{1, N_1}$ , а также линейно независимые и не использованные ранее результаты экспериментов  $\tilde{x}_i^3(t), \tilde{y}_i^3(t), i = \overline{1, N_2}$ . Кроме того, известна желаемая погрешность  $\delta_d$  будущей ММ ТП/установки КБА.

Для оценивания адекватности ММ определим ее среднюю квадратическую ошибку (СКО) на базе данных  $\tilde{x}_i^3(t), \tilde{y}_i^3(t), i = \overline{1, N_2}$ .

Проинтегрируем векторное уравнение  $F(x, u, d, y, b^*) = 0$  при  $x_i(t) = \tilde{x}_i^3(t)$ ,  $y_i(0) = \tilde{y}_i^3(0)$  и полученное решение обозначим через  $y_i(t, \tilde{x}_i^3(t), b^*)$ ,  $t \in [0, T]$ ,  $i = \overline{1, N_2}$ . Вычислим СКО  $\delta_{md}$  модели динамики:

$$\delta_{md} = \left\| \tilde{y}^3 - y(t, \tilde{x}^3, b^*) \right\|_{L_2} = \left[ \sum_{i=1}^{N_2} \frac{1}{T} \int_0^T \left( \tilde{y}_i^3(t) - y_i(t, \tilde{x}_i^3(t), b^*) \right)^2 dt / N_2 \right]^{\frac{1}{2}},$$

размерность которой совпадает с размерностью вектор-координаты  $y(t)$  (если компоненты вектора  $y(t)$  имеют разные физические размерности, то их следует преобразовать в безразмерные функции путем деления каждой компоненты  $y_p(t)$  на базовую величину  $y_p^b$ ,  $p = \overline{1, n}$ ,  $n$  – число компонент  $y(t)$ ).

СКО  $\delta_{ms}$  модели статистики вычисляется по той же формуле, что и  $\delta_{md}$ , однако в последней снимается символ интегрирования и используется числовой вектор  $y_i(\tilde{x}_i^3(t), b^*)$ ,  $i = \overline{1, N_2}$ .

Математическая модель динамики или статистики  $F(x, u, d, y, b) = 0$  считается адекватной ТП КБА на базе данных  $\tilde{x}^3$ ,  $\tilde{y}^3$ , если  $\delta_{md} = \left\| \tilde{y}^3 - y(t, \tilde{x}^3, a^*) \right\|_{L_2} < \delta_{dd}$  или  $\delta_{ms} = \left\| \tilde{y}^3 - y(\tilde{x}^3, a^*) \right\|_{E^n} < \delta_{ds}$ .

В ряде случаев экспериментальные данные  $x^3, y^3, \tilde{x}^3, \tilde{y}^3$  являются случайными величинами или ординатами случайных процессов  $x(t), y(t)$ , но тогда и параметры  $b(x^3, y^3), b^*$ , и численные решения  $y(t, \tilde{x}^3, b^*)$  будут случайными. В этом случае введем следующее условие адекватности: если

$$\text{Pr} \left\{ \text{того, что } \left\| \tilde{y}^3 - y(t, \tilde{x}^3, b^*) \right\| < \delta_d \right\} \geq P_c,$$

то ММ адекватна ТП КБА на базе данных  $\tilde{x}^3, \tilde{y}^3$  с доверительной вероятностью  $P_c$ , где обычно  $P_c \in 0,85; 0,95$  (или  $P_c \in 0,95; 0,98$  для ММ потенциально опасных производств).

Поэтапная структура построения ММ ТП/установки КБА связана с принятием ряда гипотез, некоторые из которых могут оказаться ошибочными. Назовем такие гипотезы дефектами  $D$ ; возможно, что каждый дефект  $D_\lambda$ ,  $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , опосредованно влияет на точность ММ или количественно на величину  $\delta_m = \left\| \tilde{y}^3 - y(t, \tilde{x}^3, b^*) \right\|$ . Тогда для

удаления дефекта и доли уменьшения его влияния на  $\delta_m$  требуется соответствующая рекомендация  $R_\lambda$ , содержащая те или иные операции. Далее обеспечение адекватности будем трактовать как процесс последовательного выявления скрытых дефектов  $D_\lambda$  и устранения их влияния на погрешность  $\delta_m$  с помощью рекомендаций  $R_\lambda$ ,  $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ .

Рассмотренная выше многоэтапная процедура построения ММ ТП/установки КБА состоит из ряда частных задач, решаемых на том или ином этапе синтеза модели. Из перечисленных частных задач приведем формулу аналитического метода построения математической модели ТП/установки КБА.

#### 1.4.4. ФОРМУЛА АНАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ММ

**Шаг 1.** Предварительный анализ ТП/установки КБА как объекта математического моделирования:

- целевое назначение, принцип функционирования, конструкция (технологическая схема и аппаратно-технологическое оформление), технологический регламент;
- регулирующие органы, автоматика;
- возможность экспериментирования;
- обзор литературы по исследованию ТП/установки КБА.

**Шаг 2.** Аналитическую структуру системы дифференциальных уравнений с частными и обыкновенными производными и конечных уравнений ММ ТП/установки КБА получаем путем вывода уравнений баланса субстранций с учетом «конструкции» ТП/установки КБА, свойств перерабатываемых веществ и уравнений значимых физико-химических явлений.

**Шаг 3.** Проводим активный эксперимент на лабораторных установках по исследованию каждого значимого физико-химического явления; полученные данные  $x^3$ ,  $y^3$ ,  $\tilde{x}^3$ ,  $\tilde{y}^3$  справедливы для класса идентичных процессов; эксперимент характеризуется высокими трудоемкостью и стоимостью.

**Шаг 4.** Параметрическая идентификация модели  $F(x, u, d, y, b) = 0$  на базе данных  $x^3$ ,  $y^3$  сводится к аргументной оптимизационной задаче: найти  $b^*$ , такое, что  $\Phi(a^*) = \int_0^T (y(t, b^*) - y^3(t))^2 dt = \min_{b \in B} \Phi(b)$ , устойчивое решение  $b^*$  которой существует, но не единственно для выпуклой/невыпуклой  $\Phi(b)$ ; параметр  $b^*$  имеет физическую трактовку.

**Шаг 5.** Выполняем анализ адекватности аналитической ММ ТП/установки КБА на базе данных  $\tilde{x}^3$ ,  $\tilde{y}^3$  с использованием численного решения  $y(\tilde{x}^3, b^*)$  уравнений  $F(x, u, d, y, b^*) = 0$  ММ ТП/установки

КБА путем анализа выполнения условия  $\|\tilde{y} - y(\tilde{x}^3, b^*)\| < \delta_d$ , где  $\delta_d$  – допустимая погрешность.

**Шаг 6.** Обеспечение адекватности аналитической ММ ТП/установки КБА путем увеличения числа значимых физико-химических давлений в структуре  $F(x, u, d, y, b)$  и числа лабораторных данных  $x^3, y^3, \tilde{x}^3, \tilde{y}^3$ .

Сфера применимости аналитических ММ: исследование статических и динамических характеристик, оптимизация режима работы и оптимальное проектирование ТП/установки КБА для разделения и очистки газовых смесей.

#### 1.4.5. ЗАДАЧИ УСЛОВНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ И ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К ИХ РЕШЕНИЮ

Рассмотрим далее основные подходы к решению задач оптимизации режимов функционирования ТП/установки КБА и этапы, на которые распадается процесс решения. Основное внимание при этом уделим пояснению логической сущности тех или иных методов и практической методике их использования при решении задач условной оптимизации.

Для математической постановки и решения некоторых оптимизационных задач ТП/установки КБА, например, таких как определение оптимального режима стационарного периодического процесса установки КБА, решение задачи параметрической идентификации ММ, решение задачи оптимального проектирования ТП/установки КБА и др., требуется переход к точной количественной формулировке.

Типовая оптимизационная задача содержит следующие компоненты: критерий оптимальности  $I(u)$ , управляющие переменные  $u$ , множество допустимых управлений  $U$ , связи  $F(x, u, d, y, b) = 0$ , ограничения  $g(x, u, d, y) \leq 0$ , а также, собственно, математическую постановку задачи.

Содержательные постановки оптимизационных задач и методы их решения зависят от математических свойств вышеуказанных компонентов.

В качестве управляющих переменных чаще всего используется числовой вектор  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$ , «величина» которого характеризуется евклидовой нормой  $\|u\|_{E^n} = \left(\sum_{i=1}^n u_i^2\right)^{1/2}$ , расстояние между двумя векторами  $u_I$  и  $u_{II}$  – нормой  $\|u_I - u_{II}\|_{E^n} = \left(\sum_{i=1}^n (u_{Ii} - u_{IIi})^2\right)^{1/2}$ . При  $n = 1$

имеем скалярную управляющую переменную  $u$  с нормой  $|u|$  и расстоянием между  $u_I$  и  $u_{II}$  —  $|u_I - u_{II}|$ . Числовое управление  $u$  — всегда ограниченная величина.

В ряде задач управляющая переменная  $u$  зависит от некоторого аргумента, например времени  $t$ . Тогда  $u(t)$ ,  $0 \leq t \leq t_1$ , может быть непрерывной функцией или иметь разрывы 1-го рода. «Величина» любой функции  $u(t)$  характеризуется усредненной нормой:

$$\|u\|_{L_2[0, t_1]} = \left( \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} u^2(t) dt \right)^{1/2} \quad \text{или} \quad \|u\|_{C[0, t_1]} = \max_{0 \leq t \leq t_1} |u(t)|$$

для непрерывной функции. Функциональная управляющая переменная  $u(t)$  — всегда ограничена снизу и сверху и почти всюду дифференцируема (за исключением точек разрыва 1-го рода).

Множество  $U$  допустимых управляющих переменных включает все управляющие переменные, удовлетворяющие условиям оптимизационной задачи, которые могут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} U_1 &= \{u : u_i^- \leq u_i \leq u_i^+, i = \overline{1, n}\}; \\ U_2 &= \{u : u_i^- < u_i < u_i^+\}; \\ U_3 &= \{u : g(x, u, y) \leq 0\}; \\ U_4 &= \{u : u_i^- \leq u_i \leq u_i^+, i = \overline{1, n}, g(x, u, y) \leq 0\}; \\ U_5 &= \{u : g(x, u, y) = 0\}, \end{aligned}$$

где символ «:» читается так: «такое, что...»;  $F(x, u, d, y, b) = 0$  — связи (система уравнений ММ ТП/установки КБА типа (1.9) — (1.17));  $g(x, u, y) \leq 0$  — косвенные ограничения на  $u$ .

Здесь множество  $U_1$  — замкнутое, так как граничные значения  $u_i^-, u_i^+$  включены в него,  $U_2$  — открытое множество. Граничные значения/функции называются *замыканием*. Множество  $U$  называется *выпуклым*, если прямая  $L$ , соединяющая две любые управляющие переменные  $u_I$  и  $u_{II}$  (включая и граничные значения замкнутого  $U$ ), полностью лежит во множестве  $U$ . Любую точку  $u_\gamma$  на прямой  $L$  можно определить по формуле  $u_\gamma = \gamma u_I + (1 - \gamma) u_{II}$ , где  $\gamma \in [0, 1]$ . Примером выпуклого множества служат множества  $U_1$  и  $U_2$  ( $U_2$  — выпуклое открытое множество). Если имеются два выпуклых множества  $U_1$  и  $U_2$ , то их сумма (объединение  $\cup$ )  $U_1 + U_2$  будет в общем случае невыпуклой,

а произведение (пересечение  $\cap$ )  $U_1 \times U_2$  окажется выпуклым множеством.

В оптимизационных задачах критерий  $I(\cdot)$  задается исследователем и в зависимости от условий задачи записывается в форме  $I(u)$  или  $I(y)$ , где  $y$  есть решение системы уравнений ММ ТП/установки КБА, т.е.  $I(y(x, u)) = I(y(u)) = I(u)$ . Критерий  $I(u)$  чаще всего непрерывен, «величина» или норма критерия:  $\|I(u)\| = |I(u)|$ . Такой критерий, определенный на ограниченном и замкнутом множестве  $U_1$ , всегда достигает своего наименьшего и наибольшего значения, что гарантирует разрешимость экстремальной задачи.

Критерий  $I(u)$  достигает своего *локального экстремума* на некоторой управляющей переменной  $u^*$ , если  $I(u^*)$  равно или больше/меньше всех остальных его значений в малой (локальной) окрестности  $U_\varepsilon \subset U$ . Если  $U_\varepsilon = U$ , то имеем *глобальный экстремум*  $I(u^*)$  при  $u \in U$ . Для дифференцируемого критерия управляющая переменная  $u^*$  совпадает со стационарной управляющей переменной (точкой)  $\hat{u}$ ; в стационарной точке  $\hat{u}$  градиент  $\text{grad}I(\hat{u}) = 0$  и критерий  $I(\hat{u})$  достигает экстремума (max или min) или имеет так называемый «перегиб», когда  $I(u)$  возрастает или убывает левее и правее координаты  $I(\hat{u})$ . Знание стационарных точек (управляющих переменных)  $\hat{u}$  (их может быть несколько) очень важно для численного определения экстремума дифференцируемого («гладкого») критерия  $I(u)$ .

Любая оптимизационная задача должна быть поставлена корректно по Адамару. Такая задача должна быть разрешимой, иметь единственное решение и являться устойчивой (в том смысле, что сколь угодно малые вычислительные погрешности слабо влияют на точность решения). Если хотя бы одно из этих требований не выполняется, то задача считается некорректно поставленной и нуждается в регуляризации, т.е. в преобразовании ее постановки к корректному виду. Далее при описании различных постановок скалярных оптимизационных задач будем по возможности учитывать выполнимость условий корректности.

Сформулируем аргументную задачу оптимизации ТП. Пусть вектор управляющих переменных  $u = \{u_1, u_2\}$ ; ограничения  $g_\lambda(u)$ ,  $\lambda = 1, 2, \dots$ , в оптимизационной задаче отсутствуют; функция  $I(u)$  – гладкая (непрерывно дифференцируемая). Требуется найти вектор управляющих переменных  $u^* = \{u_1^*, u_2^*\}$ , такой, что

$$I^*(u_1, u_2) = \min_{u \in U} I(u_1, u_2) \quad (1.20)$$

при связях  $F(x, u, d, y, b) = 0$  и условии  $u_j^- \leq u_j \leq u_j^+$ . При выпуклой функции  $I(u_1, u_2)$  задача (1.20) разрешима и устойчива, а единственное решение может достигаться в точках  $u^*$ , расположенных внутри или на границах замкнутого множества  $U = \{u : u_j^- \leq u_j \leq u_j^+, i = 1, 2\}$ .

Для исследования топологии  $I(u_1, u_2)$  и определения  $I^*$  можно использовать известную итерационную градиентную процедуру:  $u_j^{r+1} = u_j^r - h_r \partial I(u^r) / \partial u_j$ ,  $j = 1, 2; k = 0, 1, 2, \dots, k^+$ , где  $k$  – номер итерации,  $k^+$  – номер окончания итерационного процесса при  $\|\text{grad} I(u)\| < \varepsilon_1$  или при двукратном одновременном выполнении двух неравенств  $\|u_j^k - u_j^{k-1}\| < \varepsilon_1$ ,  $|I(u_j^k) - I(u_j^{k-1})| < \varepsilon_2$ ;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – заданные малые положительные числа;  $h_k \geq 0$  – параметр, подбираемый при счете. Зададим несколько начальных точек  $u_\lambda^{k=0} = u_\lambda^k$ ,  $\lambda = \overline{1, d}$ ,  $d \geq 15 \dots 20$ , равномерно распределенных по множеству  $U$ ; затем запустим итерационные процедуры и зафиксируем точки их останова  $u_\lambda^{k^*} = u_\lambda^k$ ,  $\lambda = \overline{1, d}$ . Если все  $u_\lambda^*$  примерно равны, то  $I(u_1, u_2)$  – строго или просто выпукла и имеет единственную точку минимума  $u^*$  и  $I^*(u^*)$ , где  $u^*$  – среднее значение  $u_\lambda^*$ ; иначе  $I(u_1, u_2)$  – невыпуклая функция, имеющая «плато» с  $\|\text{grad} I(u)\| \approx 0$ . В любом случае полезно аппроксимировать ординаты  $I(u_\lambda^0)$ ,  $\lambda = \overline{0, d}$ , и некоторые промежуточные значения  $I(u_\lambda^k)$ ,  $2 < k < k^+$ ,  $\lambda = \overline{1, d}$ , квадратичной параболой  $\tilde{I}(u) = c_0 + c_1 u_1 + c_2 u_1^2 + c_3 u_2 + c_4 u_2^2$ , где  $c_0 \dots c_4$  – МНК-оценки, определяемые из условий  $\partial I(u) / \partial c_j = 0$ ,  $j = 1, 4$ . Единственное значение  $\min \tilde{I}(u)$  является приближенным решением задачи (1.20).

Пусть управление  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_K\}$ ,  $K \leq 5 \dots 7$ ; остальные компоненты задачи аналогичны задаче (1.20). Требуется найти минимальное значение целевой функции  $I^*(u_1, u_2, \dots, u_K) = I^*(u)$ , такое, что  $I^*(u) = \min_{u \in U} I(u)$  при связях  $F(x, u, d, y, b) = 0$  и условиях  $u_j^- \leq u_j \leq u_j^+$ ,  $j = \overline{1, K}$ .

Для приближенного преобразования выпуклой или невыпуклой с «плато» функции  $I(u)$  в сильно выпуклую функцию построим следующую зависимость:

$$\Phi_\alpha(u) = I(u) + \alpha \|u - u_0\|_{EK}^2,$$

где  $u_0$  – ранее найденная точка  $u_\lambda^{k*}$  с минимальной  $I(u_\lambda^{k*})$  ординатой  $I(u_\lambda^k)$ ;  $\alpha$  – положительный параметр, подбираемый при минимизации  $\Phi_\alpha(u)$  из условия ее сильной выпуклости, что проявляется в быстрой сходимости итерационной процедуры к единственной «минимальной» точке  $u_\alpha^*$ . За приближенное решение оптимизационной задачи принимается  $I^* = I(u_\alpha^*)$ , где  $\alpha^*$  – минимальное значение  $\alpha$ , при котором  $\Phi_{\alpha^*}(u)$  – сильно выпуклая функция.

Пусть далее  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\} \in U = \{u_j : u_j^- \leq u_j \leq u_j^+, j = \overline{1, n}\}$ ; имеются выпуклые ограничения типа равенства  $g_1(u) = 0$  и неравенства  $g_2(u) \leq 0$ , целевая функция  $I(u)$  – гладкая, выпуклая. Требуется найти управление  $u^* = \{u_1^*, u_2^*, \dots, u_n^*\}$ , такое, что

$$I(u^*) = \min_{u \in U \subset E^n} I(u) \quad (1.21)$$

при связях  $F(x, u, d, y, b) = 0$  и выпуклых ограничениях  $g_1(u) = 0$  и  $g_2(u) \leq 0$ .

Для решения задачи (1.21) используются численные методы, которые можно разделить на две группы:

- 1) методы последовательной безусловной оптимизации;
- 2) методы возможных направлений [217 – 220].

Основная идея методов первой группы состоит в преобразовании задачи условной оптимизации в последовательность задач безусловной оптимизации путем введения в рассмотрение вспомогательных функций.

Вторая группа методов, интенсивно разрабатываемая в последние десятилетия, учитывает ограничения косвенным путем через функцию Лагранжа. Наиболее прогрессивным методом этой группы является метод последовательного квадратичного программирования (в англоязычной литературе – Sequential Quadratic Programming (SQP)), включенный во все современные пакеты прикладных программ.

Сведем задачу (1.21) к решению последовательности задач поиска безусловного минимума вспомогательной функции:

$$\Phi(u, r_k) = I(u) + P(u, r_k) \rightarrow \min_{u \in E^n},$$

где  $P(u, r_k)$  – штрафная функция;  $r_k$  – положительный параметр штрафа, подбираемый на каждой итерации  $k = 1, 2, \dots$  в процессе минимизации  $\Phi(u, r_k)$ . Такой подход связан с возможностью применения эффективных и надежных методов поиска безусловного экстремума.

Штрафные функции конструируются исходя из условий:

$$P(u, r_k) = \begin{cases} 0 & \text{при выполнении ограничений;} \\ > 0 & \text{при невыполнении ограничений,} \end{cases}$$

причем при невыполнении ограничений и  $r_k \rightarrow \infty$ ,  $k \rightarrow \infty$  справедливо  $P(u, r_k) \rightarrow \infty$ ; для ограничений типа равенств используется квадратичный штраф, а для ограничений типа неравенств – квадрат срезки функции:  $P(u, r_k) = r_k \left( [g_1(u)]^2 + \langle g_2(u) \rangle^2 \right)$ , где  $\langle g_2(u) \rangle$  – срезка функции:

$$\langle g_2(u) \rangle = \max\{0, g_2(u)\} = \begin{cases} g_2(u), & g_2(u) > 0, \\ 0, & g_2(u) \leq 0. \end{cases}$$

В методе внешних штрафов поиск минимума вспомогательной функции  $\Phi(u, r_k) = I(u) + P(u, r_k)$  при заданном параметре  $r_k$  выполняется одним из эффективных методов безусловной оптимизации, например квазиньютоновским методом, из произвольной начальной точки  $u^{(0)}$ , которая задается вне множества допустимых решений

$$U = \{u \mid g_1(u) = 0, g_2(u) \leq 0\}.$$

Полученная точка  $u^*(r_k)$  используется в качестве начальной на следующей итерации, выполняемой при возрастающем значении параметра штрафа  $r_k$ . При неограниченном возрастании  $r_k$  последовательность точек  $u^*(r_k)$  стремится к точке  $u^*$  условного минимума целевой функции  $I(u)$ .

Пусть в оптимизационной задаче имеются выпуклые ограничения типа неравенства  $g_\lambda(u) \leq 0$ ,  $\lambda = 1, 2$ , остальные компоненты аналогичны предыдущей задаче. Если начальная точка  $u^{(0)}$  принадлежит допустимой области  $U = \{u \mid g_\lambda(u) \leq 0, \lambda = 1, 2\}$ , то следует применять метод внутреннего штрафа («внутренней точки»). В качестве штрафных функций  $P(u, r_k)$  в этом методе используются барьерные функции:

а) обратная функция  $P(u, r_k) = -r_k \sum_{\lambda=1}^2 \frac{1}{g_\lambda(u)}$ ;

б) логарифмическая функция  $P(u, r_k) = -r_k \sum_{\lambda=1}^2 \ln[-g_\lambda(u)]$ .

Обе штрафные функции определены и непрерывны внутри множества  $U$  и стремятся к бесконечности при приближении к границе  $U$  изнутри. Поиск минимума вспомогательной функции  $\Phi(u, r_k)$  при заданном параметре  $r_k$  выполняется одним из квазиньютоновских методов при произвольной начальной точке  $u^{(k=0)} = u^{(0)}$ , которая задается только

внутри множества допустимых решений  $U = \{u \mid g_\lambda(u) \leq 0, \lambda = 1, 2\}$ . Полученная точка  $u^*(r_k)$  используется в качестве начальной на следующей итерации, выполняемой при уменьшающемся значении параметра штрафа: при  $r_k \rightarrow +0$  последовательность точек  $u^*(r_k)$  стремится к точке  $u^*$  условного минимума  $I(u^*)$ . Согласно описанной процедуре точки  $u^*(r_k)$  лежат внутри множества допустимых решений для каждого  $r_k$ .

Процедура поиска обычно завершается при некотором малом  $r_k$ , отличным от нуля. При этом приближенное решение принадлежит множеству допустимых решений, что является одним из преимуществ данного метода.

#### 1.4.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И УСТАНОВКИ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ: АНАЛИЗ ГИБКОСТИ И ОПТИМИЗАЦИЯ

Мы будем предполагать, что на стадии функционирования ТП/установки КБА неопределенные параметры  $\xi \in \Xi = \{\xi_\rho : \xi_\rho^- \leq \xi_\rho \leq \xi_\rho^+\}$ ,  $\rho = \overline{1, n_\xi}$ , либо постоянны, либо меняются достаточно медленно. Поэтому задача математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей будет ставиться как аргументная задача оптимизации режима стационарного периодического процесса функционирования установки, а оптимальный режим, найденный решением такой задачи, должен быть реализован с помощью системы автоматической стабилизации.

При проектировании технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей должны быть удовлетворены некоторые проектные ограничения (требования технического задания на проектирование), связанные с обеспечением требуемой чистоты продуктового газа и заданной производительности установки КБА, безопасности функционирования и экологической безопасности производства и др. Они могут быть разделены на две группы.

Первая группа содержит ограничения, которые должны безусловно выполняться несмотря на наличие неопределенности  $\xi$ :

$$g_j(u, d, y, \xi) \leq 0, \quad j = \overline{1, m}.$$

Вторая группа включает ограничения, которые должны выполняться либо в среднем, либо с заданной доверительной вероятностью  $P_c$ :

$$\Pr\{g_j(u, d, y, \xi) \leq 0, \quad j = \overline{1, m}\} \geq P_c.$$

Постановка задачи математического проектирования в условиях частичной неопределенности заключается в определении конструктивных параметров  $d$  и управляющих переменных  $u$  технологического процесса адсорбционного разделения газовых смесей, таких, при которых обеспечивается сохранение работоспособности (выполнение проектных ограничений) установки адсорбционного разделения газовых смесей несмотря на случайные изменения вектора  $\xi$  в пределах задаваемой области неопределенности  $\Xi$ . Многие факторы влияют на эти формулировки, и прежде всего уровень точности математической модели на этапах проектирования и функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей. Предполагается, что уровень точности модели может быть улучшен (или нет) за счет использования экспериментальной информации, доступной на этапе функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей. Таким образом, постановки задач проектирования в условиях частичной неопределенности информации зависят от полноты и точности экспериментальных данных, доступных на этапе функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей.

Рассмотрим некоторые постановки таких оптимизационных задач математического проектирования ТП/установки КБА в условиях частичной неопределенности исходных данных и основные подходы к их решению.

### Одноэтапная задача математического проектирования

Характерной особенностью одноэтапной задачи проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей является невозможность уточнения информации относительно неопределенных параметров  $\xi = \{\xi_\rho, \rho = \overline{1, n_\xi}\}$  на этапе функционирования ТП/установки КБА. В этом случае ее конструктивные параметры  $d \in D$  и управляющие переменные  $u \in U$  равноправны в том смысле, что они не изменяются на этапе функционирования ТП/установки КБА.

Для упрощения постановки задачи проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей примем  $n = 3$ ,  $d = \{d_1, d_2, d_3\} \in D = \{d : d_l^- \leq d_l \leq d_l^+, l = \overline{1, 3}\}$ ,  $u = \{u_1, u_2, u_3\} \in U = \{u : u_j^- \leq u_j \leq u_j^+, j = \overline{1, 3}\}$ ,  $\xi \in \Xi = \{\xi_k : \xi_k^- \leq \xi_k \leq \xi_k^+, k = 1, 2\}$ ,  $\Xi$  – ограниченное множество из числового пространства  $E^2$ ; проектные ограничения  $g_\lambda(d, u, \xi) = g_\lambda(\cdot) \leq 0$ ,  $\lambda = 1, 2$  и

технико-экономические показатели типа степени извлечения продуктового газа или приведенных затрат  $\varphi(d, u, y, \xi)$  на его производство выпуклые и гладкие.

Введем понятие области работоспособности ТП/установки КБА. Она состоит из точек области неопределенности  $\Xi$ , для которых можно найти значения управляющих переменных  $u \in U$ , обеспечивающих выполнение проектных ограничений. Если проектные ограничения являются жесткими, т.е. область работоспособности совпадает со всей областью неопределенности  $\Xi$ , то обеспечение работоспособности технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей в условиях частичной неопределенности требует нахождения таких значений векторов  $d \in D$  и  $u \in U$ , при которых достигается экстремум среднего значения выбранного в качестве целевой функции технико-экономического показателя и выполнения проектных ограничений  $g_\lambda(d, u, y, \xi) = g_\lambda(\cdot) \leq 0, \lambda = 1, 2$ , для всех возможных значений  $\xi = \{\xi_k, k = 1, 2\}$  из области неопределенности  $\Xi$ . Условие работоспособности ТП/установки КБА можно записать в аналитической форме [221]:  $\max_{\xi \in \Xi} g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2$ , которое мы и будем

использовать в постановке задачи проектирования ТП/установки КБА для проверки выполнения проектных ограничений, а в качестве целевой функции математического проектирования выберем среднее значение  $M_\xi(\varphi(d, u, y, \xi))$  технико-экономического показателя  $\varphi(d, u, y, \xi)$  эффективности функционирования ТП/установки КБА, где  $M_\xi(\cdot)$  – символ математического ожидания.

Сформулируем одноэтапную задачу математического проектирования ТП/установки КБА с жесткими ограничениями в условиях неопределенности параметров  $\xi \in \Xi$ : при заданной нагрузке  $x_{\text{н}}^{\text{р}}$  по сырью требуется определить векторы конструктивных параметров  $d^* \in D$  и управляющих переменных  $u^* \in U$  ТП/установки КБА, такие, что

$$I(d^*, u^*) = \min_{d, u} \{M_\xi(\varphi(d, u, y, \xi))\} \quad (1.22)$$

при связи  $F(u, d, y, b, \xi) = 0$  и ограничениях

$$\max_{\xi \in \Xi} g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2. \quad (1.23)$$

В случае применения «мягких» ограничений следует использовать вероятностное условие

$$\text{Pr}\{g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c, \lambda = 1, 2. \quad (1.24)$$

Сформулированные задачи условной аргументной оптимизации (1.22), (1.1), (1.23) или (1.22), (1.1), (1.24) могут быть решены рекомендованными выше методами внешних или внутренних штрафов, последовательного квадратичного программирования и др.

Для вычисления многомерного интеграла (математического ожидания  $M_{\xi}(\varphi(d, u, y, \xi))$  и вероятностей  $\Pr\{g_{\lambda}(\cdot) \leq 0\}$  выполнения проектных ограничений можно рекомендовать экономичные квадратурные формулы и методы Монте-Карло. В первом случае вычисление  $M_{\xi}(\varphi(d, u, y, \xi))$  осуществляется по приближенной квадратурной формуле

$$I(d, u) = M_{\xi}(\varphi(d, u, y, \xi)) \approx \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(d, u, y, \xi^j),$$

где  $\omega_j$  – весовые коэффициенты, удовлетворяющие условиям  $\omega_j \geq 0$ ,  $\sum_{j \in J_1} \omega_j = 1$ ;  $\xi^j$  ( $j \in J_1$ ) – аппроксимационные точки, равномерно покрывающие область неопределенности  $\Xi = \{\xi_k : \xi_k^- \leq \xi_k \leq \xi_k^+, k = 1, 2\}$ . В соответствии с техникой Монте-Карло для оценки интеграла используется следующее соотношение:

$$M_{\xi}(\varphi(d, u, y, \xi)) \approx N^{-1} \sum_{j \in J_1} \varphi(d, u, y, \xi^j),$$

где  $\xi^j$  ( $j \in J_1$ ) – последовательность  $N$  векторов  $\xi^j$ , имеющих равномерную плотность распределения вероятностей.

Опишем один из возможных итерационных подходов к решению одноэтапной задачи (1.22), (1.1), (1.23) математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей. Априори введем множества  $S_1$  аппроксимационных  $S_1 = \{\xi^j : \xi^j \in \Xi, j \in J_1\}$  и  $S_2$  «критических» точек, в которых могут нарушаться ограничения задачи  $\max_{\xi \in \Xi} g_{\lambda}(d, u, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2$ .

Поскольку функции  $g_{\lambda}(\cdot)$ ,  $\lambda = 1, 2$ , выпуклы, то в начальное множество критических точек  $S_2^{(0)}$  целесообразно включить угловые точки  $\xi_k^-, \xi_k^+, k = 1, 2$ , области неопределенности (прямоугольника)  $\Xi \subset E^2$ . Сформулируем вспомогательную задачу (1.25): при заданной нагрузке  $x_n^p$  по сырью требуется определить векторы конструктивных параметров  $d^* \in D$  и управлений  $u^* \in U$ , такие, что

$$I(d^*, u^*) = \min_{d, u} \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(d, u, y, \xi^j) \quad (1.25)$$

при связях (1.1) и ограничениях

$$g_1(d, u, y, \xi^j) \leq 0, \quad g_2(d, u, y, \xi^j) \leq 0, \quad \xi^j \in S_1, \quad j \in J_1;$$

$$g_1(d, u, y, \xi^l) \leq 0, \quad g_2(d, u, y, \xi^l) \leq 0, \quad \xi^l \in S_2, \quad l \in J_2.$$

Для решения задачи (1.22), (1.1), (1.23) покажем следующий алгоритм.

На первом шаге задаем начальный номер итерации, например  $v = 1$ , совокупность аппроксимационных точек  $\xi^j, j \in J_1; \xi^l \in S_1$ , начальную совокупность критических точек  $S_2^{(v-1)} = \{\xi^l : \xi^l \in \Xi, l \in J_2^{(v-1)}\}$  и начальные приближения конструктивных параметров  $d^{(0)}$  и управляющих переменных  $u^{(0)}$ .

На втором шаге находим решение вспомогательной задачи (1.25) одним из методов, рекомендованных выше, например методом последовательного квадратичного программирования, и определяем значения векторов  $d^{(v)}, u^{(v)}$  и  $I(d^{(v)}, u^{(v)})$ .

Далее на третьем шаге решаем две экстремальные задачи:  $\max_{\xi \in \Xi} g_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2$ , и определяем две точки  $\xi_1^{(v)}$  и  $\xi_2^{(v)}$ , доставляющие максимум функциям  $g_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y, \xi), \lambda = 1, 2$ .

На четвертом шаге образуем новое множество критических точек

$$R^{(v)} = \{\xi_1^{(v)}, \xi_2^{(v)} : g_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y, \xi_1^{(v)}, \xi_2^{(v)}) > 0, \lambda = 1, 2.$$

Если это множество пустое, то решение задачи получено, т.е.  $d^* = d^{(v)}, u^* = u^{(v)}, I(d^*, u^*) = I(d^{(v)}, u^{(v)})$  и алгоритм заканчивает свою работу, иначе переходим к следующему шагу.

На пятом шаге формируем новое множество критических точек  $S_2^{(v)} = S_2^{(v-1)} \cup R^{(v)}$  и, полагая  $v = v + 1$ , переходим к шагу 2.

Определенным недостатком описанного алгоритма решения задачи (1.22), (1.1), (1.23) является увеличение числа критических точек на каждой итерации и, соответственно, числа учитываемых ограничений. В некоторых случаях при большом числе критических точек число ограничений может стать слишком большим.

Рассмотрим один из возможных эвристических подходов к решению одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей (1.22), (1.1), (1.24) с «мягкими» ограничениями, предварительно переформулировав ее в эквивалентную форму:

$$I(d_{\alpha^*}, u_{\alpha^*}) = \min_{\alpha \in \Lambda} \left( \min_{d, u} \sum_{i \in J_1} \omega_i \varphi(d, u, y, \xi^i) \right) g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq \alpha_\lambda, \quad \lambda = 1, 2,$$

$$\Lambda = \{\alpha \mid \forall \lambda \Pr\{g_\lambda(d_\alpha, u_\alpha, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c, \lambda = 1, 2\}.$$

(1.26)

В задаче (1.26) вероятностные ограничения (1.24) заменяются на жесткие ограничения вида  $g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq \alpha_\lambda$ ,  $\lambda = 1, 2$ , где  $\alpha_1, \alpha_2$  – скалярные переменные ( $\alpha_1 < 0, \alpha_2 < 0$ ), а далее подбираются минимальные значения  $|\alpha_1^*|, |\alpha_2^*|$  и соответствующие им конструктивные параметры  $d_{\alpha^*}$  и управления  $u_{\alpha^*}$ , такие, при которых выполняются вероятностные ограничения (1.24).

Покажем итерационный алгоритм для решения задачи (1.22), (1.1), (1.24). На первом шаге задаем начальный номер итерации, например  $v = 1$ , совокупность аппроксимационных точек  $\xi^i, i \in J_1, \xi^i \in S_1$ , значение доверительной вероятности  $P_c$ , точности  $\varepsilon$  решения задачи оптимизации, начальные приближения  $d^{(0)}, u^{(0)}$  и  $\alpha^{(0)} = (\alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)})$ .

На втором шаге решаем задачу (1.26), например методом последовательного квадратичного программирования, и определяем значения векторов  $d^{(v)} = d_{\alpha^{(v-1)}}$ ,  $u^{(v)} = u_{\alpha^{(v-1)}}$  и  $I(d^{(v)}, u^{(v)})$ .

На шаге 3 в точках  $d^{(v)}, u^{(v)}$  методом Монте-Карло вычисляем вероятности выполнения ограничений  $g_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2$ , с использованием генератора псевдослучайных чисел  $\xi_k, k = 1, 2$ , с равномерным законом распределения, математической модели  $F(d^{(v)}, u^{(v)}, y, b, \xi) = 0$  и проверяем выполнение условий  $\Pr\{g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c, \lambda = 1, 2$ .

Если вероятностные ограничения не выполняются, т.е.  $\alpha_\lambda^{(v-1)} \notin \Lambda, \lambda = 1, 2$ , то производим «ужесточение» ограничений во вспомогательной задаче (1.26) посредством увеличения заданных скалярных переменных  $|\alpha_1^{(v-1)}|$  или  $|\alpha_2^{(v-1)}|$  для нарушенных ограничений, т.е. определяем новые значения скалярных переменных  $\alpha^{(v)}(\alpha_1^{(v)}, \alpha_2^{(v)})$ , число итераций  $v$  увеличиваем на 1, т.е.  $v = v + 1$ , и следует переход к шагу 2. В противном случае с заданной точностью  $\varepsilon$  подбираем минимальные числа  $|\alpha_1^{(v)*}|, |\alpha_2^{(v)*}|$ , принадлежащие допустимой области  $\Lambda$ , а соответствующие им конструктивные параметры  $d^* = d_{\alpha^{(v)*}}$ , управления  $u^* = u_{\alpha^{(v)*}}$  и значение целевой функции  $I(d_{\alpha^{(v)*}}, u_{\alpha^{(v)*}})$  принимаем за решение задачи (1.22), (1.1), (1.24).

Целесообразно привести другую постановку одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей, в которой в качестве целевой функции будем использовать верхнюю границу  $\alpha$  технико-

экономического показателя  $\varphi(d, y, u, \xi)$  эффективности функционирования ТП/установки КБА, которую нельзя нарушать с заданной вероятностью  $P_c$ . Перепишем задачу с «мягкими» ограничениями (1.22), (1.1), (1.24) в виде

$$I(d^*, u^*) = \min_{d, u, \alpha} \alpha \quad (1.27)$$

при связи  $F(d, y, u, b, \xi) = 0$  и ограничениях

$$\Pr\{g_0 = \varphi(d, y, u, \xi) - \alpha \leq 0\} \geq P_c; \quad (1.28)$$

$$\Pr\{g_\lambda(d, y, u, \xi) \leq 0\} \geq P_c, \lambda = 1, 2, \quad (1.29)$$

где  $\alpha$  – скалярная переменная.

В задаче (1.27) – (1.29) мы ищем наименьшее значение  $\alpha^*$  переменной  $\alpha$ , для которой условие (1.28) удовлетворялось бы с заданной вероятностью  $P_c$ . Таким образом, решение задачи (1.27) – (1.29) позволяет определить конструктивные параметры  $d^*$  и управляющие переменные  $u^*$ , при которых гарантируется, что в течение всего этапа функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей технико-экономический показатель  $\varphi(d^*, u^*, y, \xi)$  эффективности функционирования ТП/установки КБА будет не больше, чем  $\alpha^*$  с доверительной вероятностью  $P_c$ .

### Двухэтапная задача математического проектирования

Принципиальная разница между двухэтапной задачей математического проектирования и одноэтапной задачей состоит в том, что в двухэтапной задаче роли переменных  $d$  и  $u$  различны; так, переменные  $d$  по-прежнему постоянны на этапе функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей, в то время как переменные  $u$  могут изменяться и настраиваться для удовлетворения проектных ограничений (1.23) или (1.24). При постановке двухэтапной задачи мы будем использовать следующее предположение: на этапе функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей в каждый момент времени возможно уточнение неопределенных параметров  $\xi = \{\xi_k, k = \overline{1, n_\xi}\}$  на основе доступной экспериментальной информации и решение задачи оптимизации установившегося периодического режима ТП/установки КБА с использованием математической модели с уточненными неопределенными параметрами на функционирующей установке. Мы будем называть эту задачу внутренней задачей оптимизации: при фиксированных значениях нагрузки  $x_n^p$  по сырью,

конструктивных  $d \in D$  и неопределенных  $\xi \in \Xi$  параметров требуется определить вектор управлений  $\hat{u} \in U$ , такой, что  $\hat{\phi}(d, \hat{u}, y, \xi) = \min_{u \in U} \phi(d, u, y, \xi)$  при связи  $F(d, u, y, b, \xi) = 0$  и ограничениях  $g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0, \lambda = 1, 2$ .

Сформулируем двухэтапную задачу математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА. Поскольку в каждый момент времени на этапе функционирования ТП/установки КБА значение целевой функции будет равно  $\hat{\phi}(d, \hat{u}, y, \xi)$ , то на этапе проектирования мы можем оценить работу ТП/установки КБА, подсчитав математическое ожидание  $M_\xi(\hat{\phi}(d, \hat{u}, y, \xi))$  от величины  $\hat{\phi}(d, y, \hat{u}, \xi)$ , и использовать как целевую функцию двухэтапного проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей в условиях неопределенности информации.

Пусть, как и в одноэтапной задаче,  $n = 3, d = \{d_1, d_2, d_3\} \in D = \{d: d_l^- \leq d_l \leq d_l^+, l = \overline{1, 3}\}$ ,  $u = \{u_1, u_2, u_3\} \in U = \{u: u_j^- \leq u_j \leq u_j^+, j = \overline{1, 3}\}$ ,  $\xi \in \Xi = \{\xi_k: \xi_k^- \leq \xi_k \leq \xi_k^+, k = \overline{1, 2}\}$ , имеются выпуклые проектные ограничения  $g_\lambda(d, u, y, \xi) = g_\lambda(\cdot) \leq 0, \lambda = 1, 2$ . Двухэтапная задача математического проектирования формулируется следующим образом: при заданной нагрузке  $x_n^p$  по сырью требуется определить вектор конструктивных параметров  $d^* \in D$ , такой, что

$$I(d^*) = \min_d M_\xi \{\hat{\phi}(d, \hat{u}, y, \xi)\} \quad (1.30)$$

при связи (1.1) и ограничениях

$$g_1(d, u, y, \xi) \leq 0, \quad g_2(d, u, y, \xi) \leq 0. \quad (1.31)$$

Задача оптимизации в постановке (1.30), (1.1), (1.31) имеет бесконечное число поисковых переменных и, соответственно, ограничений. При этом нельзя гарантировать, что эта задача имеет решение для каждого  $d \in D$  и  $\xi \in \Xi$ . Поэтому задача (1.30), (1.1), (1.31) должна быть дополнена условием работоспособности ТП/установки КБА [221]

$$\chi(d) = \max_{\xi \in \Xi} \min_{u \in U} \max_{\lambda=1,2} g_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0, \quad (1.32)$$

учет которого значительно усложняет решение двухэтапной задачи математического проектирования.

Задачу (1.30), (1.1), (1.32) с помощью эквивалентных преобразований можно переформулировать в виде [221]

$$I(d^*, u^*(\xi)) = \min_{d, u(\xi)} M_\xi \{ \varphi(d, u, y, \xi) \}$$

со связями (1.1) и ограничениями (1.31), (1.32).

Для удобства проведения дальнейших рассуждений введем функцию

$$h(d, \xi) = \min_{u \in U} \max_{\lambda=1,2} g_\lambda(d, u, y, \xi),$$

тогда функцию работоспособности объекта  $\chi(d)$  можно выразить следующим образом  $\chi(d) = \max_{\xi \in \Xi} h(d, \xi)$ . Поскольку  $g_\lambda(d, u, y, \xi)$ ,  $\lambda = 1, 2$ ,

являются выпуклыми функциями по переменным  $u$  и  $\xi$ , то максимум функции  $h(d, \xi)$  по  $\xi$  находится в одной из угловых точек области неопределенности (прямоугольника)  $\Xi = \{ \xi_k : \xi_k^- \leq \xi_k \leq \xi_k^+, k = 1, 2 \}$ , т.е.

$\chi(d) = \max_{\xi \in \Xi} h(d, \xi)$ , здесь  $\{ \Xi \}$  – множество угловых точек прямоуголь-

ника  $\Xi$ . Таким образом, максимум функции  $h(d, \xi)$  по  $\xi$  и, следовательно, значения функции работоспособности  $\chi(d) = \max_{\xi \in \Xi} h(d, \xi)$  можно

находить путем последовательного перебора угловых точек  $\{ \Xi \}$  области неопределенности  $\Xi$ .

Перепишем задачу (1.30), (1.1), (1.31), (1.32) в дискретном виде. Для этого заменим математическое ожидание в выражении (1.30) некоторой конечной суммой и бесконечное число ограничений (1.31) конечным числом ограничений в аппроксимационных точках  $\xi^i$  ( $i \in J_1$ ):

$$I(d^*, u^*) = \max_{d, u^i} \sum_{i \in J_1} \omega_i \varphi(d, u^i, y, \xi^i) \text{ при связях } F(d, u, y, b, \xi) = 0 \text{ и}$$

ограничениях  $g_\lambda(d, u^i, y, \xi^i) \leq 0$ ,  $\lambda = 1, 2$ ,  $i \in J_1$ ,  $\chi(d) \leq 0$ .

Множество аппроксимационных точек  $S_1 = \{ \xi^i : i \in J_1 \}$  и весовые коэффициенты  $\omega_i$  будем задавать из инженерных соображений, обеспечивая выбор аппроксимационных точек таким образом, чтобы они попадали в область наиболее вероятных значений, которые параметры  $\xi$  могут принимать при функционировании ТП/установки КБА.

В некоторых случаях двухэтапную задачу математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей решают без ограничения  $\chi(d) \leq 0$ . При этом данная задача существенно упрощается, а ее постановка бывает оправдана, если аппроксимационные точки достаточно плотно покрывают область  $\Xi$ . Для решения задачи двухэтапного проектирования без ограничения  $\chi(d) \leq 0$  можно использовать вышеописанный итерацион-

ный алгоритм для решения одноэтапной задачи математического проектирования.

Двухэтапное проектирование позволяет определить более экономичные «конструкцию» и технологические режимы технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей по сравнению с одноэтапным проектированием, но при этом необходимо преодолевать сложности вычисления многомерного интеграла (математического ожидания  $M_{\xi}(\varphi(d, u, y, \xi))$  и функции  $\chi(d)$  работоспособности технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей.

## 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

### 2.1. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ АДсорбЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПО СПОСОБУ КБА

Приведем математическое описание процесса разделения газовой смеси и извлечения (концентрирования) продуктового газа по способу КБА на примерах процессов обогащения воздуха кислородом в двухадсорберной установке с гранулированным синтетическим цеолитовым адсорбентом NaX (технологическая схема представлена на рис. 1.5) и процесса извлечения водорода из синтез-газа в четырехадсорберной установке с гранулированными синтетическими цеолитовыми адсорбентами NaX и CaA (технологическая схема представлена на рис. 1.8).

Циклограмма работы двухадсорберной установки короткоцикловой безнагревной адсорбции приведена на рис. 2.1.

Установка КБА, представленная на рис. 1.5, позволяет обогащать воздух кислородом от 45,0 до 95,5 об. % и выше в газозвушной смеси, содержащей кислород в количестве  $20 \pm 1$  об. %, азот –  $79 \pm 1$  об. % и аргон – 1 об. %.

Согласованная работа четырех адсорберов и регулирующих клапанов четырехадсорберной установки КБА (рис. 1.8) обеспечивает последовательное осуществление в каждом адсорбере всех стадий циклического адсорбционного процесса (рис. 2.2).

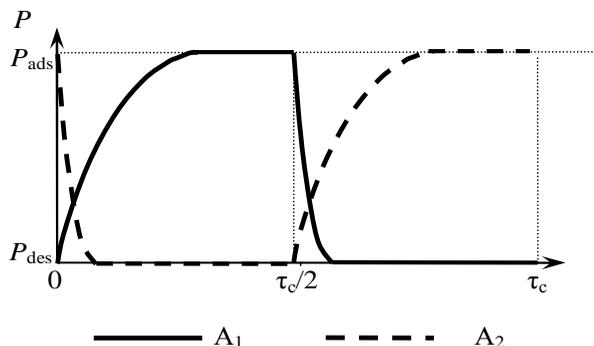


Рис. 2.1. Циклограмма работы двухадсорберной установки короткоцикловой безнагревной адсорбции

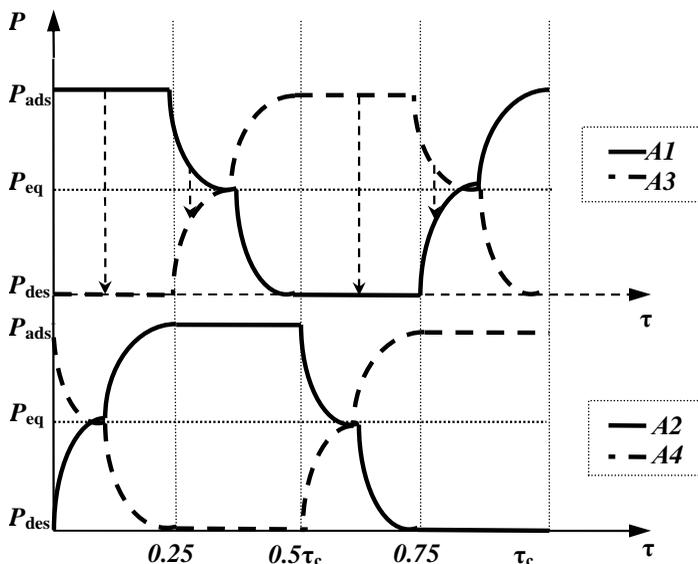


Рис. 2.2. Циклограмма работы четырехадсорберной установки короткоциклового безнагревной адсорбции

Четыреадсорберная установка КБА позволяет извлекать водород с концентрацией  $\sim 99,99$  об. % из газовой смеси, содержащей водород в количестве  $58 \pm 10$  об. %, диоксид углерода –  $37 \pm 10$  об. % и оксид углерода – 5 об. %.

При обогащении воздуха кислородом исходная газозвушная смесь (атмосферный воздух) сжимается в компрессоре до заданного рабочего давления  $P_w$  (после впускного клапана  $P_{ads}^{in}$ ) и затем в виде питающего потока  $G^{in}$  с составом  $c_k^{in}$ ,  $k = 1, 2, 3$ , и давлением  $P_{ads}^{in}$  поступает на вход первого адсорбера установки КБА (рис. 1.5) (режим адсорбции) [222 – 225]; при извлечении водорода исходная водородсодержащая газовая смесь (синтез-газ) подается в установку КБА после предварительной осушки с избыточным давлением  $P_{ads}^{in}$  и температурой  $T_g^{in}$  [175, 226, 227].

Выходящий из первого адсорбера установки КБА при давлении  $P_{ads}^{out}$  продуктовый газ, обогащенный выделяемым компонентом до концентрации  $c_{O_2}^{out}$  или  $c_{H_2}^{out}$ , разделяют на два потока: первый из них под давлением  $P_{ads}^{out}$  направляют в сборник продуктового газа (реси-

вер), второй поток дросселируют до более низкого давления  $P_{des}^{in}$  и противоточно вводят в другой адсорбер и только за счет продувки (без применения тепла) регенерируют находящийся в нем адсорбент.

Потоки газовой смеси в адсорберах периодически переключают, обеспечивая тем самым непрерывность технологического процесса разделения газовой смеси и извлечения (концентрирования) продуктового газа.

В ходе анализа технологического процесса разделения многокомпонентной газовой смеси и концентрирования продуктового газа по способу КБА были установлены:

1) неопределенные (неточные) параметры  $\xi = \{c_k^{in}, T_g^{in}, P_{env}\}$  – состав, температура разделяемой газовой смеси и давление  $P_{env}$  окружающей среды;

2) вектор конструктивных параметров  $d = \{D_{int}^A, L, d_{gr}, K_v\}$ ,  $D_{int}^A$  – внутренний диаметр обечайки адсорбера;  $L$  – длина (высота) слоя гранулированного адсорбента;  $d_{gr}$  – диаметр гранулы;  $K_v$  – пропускная способность управляющих (впускных и выпускных) клапанов установки КБА;

3) режимные (управляющие)  $u \in U$  переменные: при обогащении воздуха кислородом:  $\tau_{ads}$  – длительность стадии адсорбции (полуцикла) ( $\tau_{ads} = \tau_{des} = \tau_c/2$ );  $P_w$  – давление на выходе компрессора;  $\theta$  – коэффициент обратного потока, обогащенного продуктовым газом и отбираемого на регенерацию адсорбента; законы (программы изменения во времени) степеней открытия  $\psi^{inl}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, \tau_c/2]$  регулирующих впускных  $K_1^1, K_1^2$  и  $\psi^{ex}(\tau)$ ,  $\tau \in [\tau_c/2, \tau_c]$  выпускных  $K_2^1, K_2^2$  клапанов; при извлечении водорода – продолжительности стадий адсорбции  $\tau_{ads}$  и десорбции  $\tau_{des}$ , величины давлений  $P_w, P_{ads}^{in}$  на стадии адсорбции и  $P_{des}^{in}$  на стадии десорбции, величина обратного потока  $\theta$ , программы изменения во времени степеней открытия  $\psi^{inl}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, \tau_c/2]$  регулирующих впускных и  $\psi^{ex}(\tau)$ ,  $\tau \in [\tau_c/2, \tau_c]$  выпускных клапанов; клапанов выравнивания давлений  $\psi^{eq}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, \tau_c/4; \tau_c/4, \tau_c/2; \tau_c/2, 3\tau_c/4; 3\tau_c/4, \tau_c]$ ;

4) неопределенными параметрами (возмущениями) являются случайные колебания составов и температуры исходной газовой смеси, поступающей на разделение, давление окружающей среды;

5) выходные переменные, определяющие показатели эффективности функционирования установки КБА – степень извлечения  $\eta$  продуктового газа, чистота (вектор концентрации  $c_k^{out}$ ,  $k = 1, 2, 3$  компонентов)

продуктового потока, производительность  $G^{\text{out}}$  – установки КБА, приведенные затраты  $RC$  на производство продуктового газа и др.

При адсорбции компонентов газовой смеси (адсорбтива) в слое адсорбента протекают следующие массо- и теплообменные процессы:

- 1) диффузия адсорбтива в потоке газовой смеси;
- 2) массо- и теплообмен между газовой фазой и адсорбентом;
- 3) адсорбция компонентов газовой смеси на поверхности и в микропорах гранул цеолитового адсорбента с выделением тепла и десорбция компонентов газовой смеси из микропор и с поверхности гранул адсорбента с поглощением тепла.

Анализ результатов физического моделирования показал, что диффузия компонентов газовой смеси ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ) и распространение тепла в газовом потоке и адсорбенте осуществляется в основном в аксиальном направлении относительно движения потока газовой смеси в насыпном слое адсорбента. При этом процессы адсорбции  $O_2$ ,  $N_2$  (при обогащении воздуха кислородом) и  $H_2$ ,  $CO_2$  (при обогащении газовой смеси водородом) могут осуществляться как во внешнедиффузионной, так и в смешанно-диффузионной области, и соответственно определяться коэффициентами внешней массоотдачи и массопроводности в пористой среде адсорбента, скоростью газовой фазы в пористой среде адсорбента, а также равновесными соотношениями концентраций  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  в фазах.

При математическом описании процессов обогащения воздуха кислородом и газовой смеси водородом, осуществляемых в установках КБА, принимали следующие допущения:

1) исходные газозвдушная и водородсодержащая смеси являются трехкомпонентными (газовоздушная смесь содержит: 1 – кислород ( $O_2$ ), 2 – азот ( $N_2$ ); 3 – аргон ( $Ar$ ); водородсодержащая смесь содержит: 1 – водород ( $H_2$ ); 2 – диоксид углерода ( $CO_2$ ); и 3 – оксид углерода ( $CO$ )) и рассматриваются как идеальный газ, что вполне допустимо при давлении в адсорбере до  $200 \times 10^5$  Па [228];

2) диффузия адсорбтива и распространение тепла в газовой и твердой фазах осуществляются только в аксиальном направлении  $z$  движения потока газовой смеси в адсорбере (по высоте слоя адсорбента,  $0 \leq z \leq L$ );

3) адсорбционное равновесие (изотерма адсорбции):

а) при разделении воздуха и выделении кислорода на гранулированном адсорбенте  $NaX$  описывается уравнением Дубинина–Радушкевича [54];

б) при разделении синтез-газа и выделении водорода на гранулированных адсорбентах  $NaX$ ,  $CaA$  описывается уравнением Дубинина–Астахова [210];

в) изотермы адсорбции носят нелинейный характер;

4) десорбционные ветви изотерм адсорбции ( $N_2$ ,  $O_2$ ) на цеолите NaX и изотерм адсорбции ( $H_2$ ,  $CO_2$ ) на цеолитах NaX, CaA совпадают с адсорбционными [53];

5) температура газа в ресивере равна температуре газа на выходе из адсорбера, тепловые потери в окружающую среду пренебрежимо малы (адсорберы и ресивер теплоизолированы);

6) распределение температуры в грануле адсорбента ввиду его высокой теплопроводности считаем равномерным [53, 128].

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание технологического процесса и установки адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси и выделения (концентрирования) продуктового газа (кислорода, водорода) по способу КБА включает следующие уравнения.

Уравнение (1.3) компонентного материального баланса в газовой фазе с учетом продольной диффузии [3]:

$$\frac{\partial c_k(z, \tau)}{\partial \tau} + \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{a}_k(z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial(c_k v_g)}{\partial z} = D_{l,k} \frac{\partial^2 c_k(z, \tau)}{\partial z^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.1)$$

где  $c_k$  – мольная концентрация  $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $\bar{a}_k$  – величина адсорбции  $k$ -го компонента газовой смеси в пористой среде адсорбента толщиной в одно зерно (гранулу), моль/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – порозность слоя адсорбента, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $D_{l,k}$  – эффективный коэффициент продольной диффузии  $k$ -го компонента газовой смеси, м<sup>2</sup>/с;  $v_g$  – линейная скорость газового потока внутри пористого материала, м/с.

При описании кинетики процесса массообмена  $k$ -го компонента газовой смеси с адсорбентом будем опираться на анализ экспериментальных кинетических кривых для обоснования лимитирующей области массопереноса (внешнедиффузионной, внутридиффузионной, смешанно-диффузионной) и определения коэффициентов массоотдачи и массопроводности в пористой среде адсорбента.

Кинетику процесса адсорбции компонентов газовой смеси в пористой среде адсорбента будем описывать уравнением, в котором движущая сила внутридиффузионного процесса адсорбции записывается как разность концентраций адсорбата в твердой фазе [3, 53]:

$$\frac{d\bar{a}_k}{d\tau} = \beta_{\text{kin},k} (a_k^* - \bar{a}_k), \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.2)$$

где  $a_k^*$  – величина адсорбции  $k$ -го компонента, равновесная текущей концентрации  $c_k$  адсорбтива на внешней поверхности гранул, моль/м<sup>3</sup>;

$\beta_{\text{kin}, k}$  – коэффициент массоотдачи  $\beta_{\text{m}, k}$  или массопроводности (кинетический коэффициент)  $k$ -го компонента в пористой среде адсорбента,  $1/\text{с}$ .

Величину сорбции  $a^*$  будем рассчитывать по уравнению изотермы сорбции Дубинина–Астахова (которое при  $n = 2$  известно как уравнение Дубинина–Радушкевича), полученному на основе разработанной академиком М. М. Дубининым теории объемного заполнения микропор [54, 210]:

$$a_k^* = \rho_a \frac{W_0}{V_k^*} \exp \left[ -B \frac{T_g^2(z, \tau)}{\sigma_k^2} \left( \lg \left( \frac{P_{\text{sat}, k}}{P_k} \right) \right)^n \right], \quad (2.3)$$

где  $\rho_a$  – плотность адсорбента,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $W_0$  – предельный адсорбционный объем,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $V_k^*$  – мольный объем  $k$ -го компонента,  $\text{см}^3/\text{моль}$ ;  $B$  – параметр, характеризующий преобладающий размер микропор адсорбента,  $1/\text{К}^2$ ,  $B = (2,303R/E)^2$ ;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;  $T_g$  – температура газовой фазы в слое адсорбента,  $\text{К}$ ;  $\sigma_k$  – коэффициент аффинности  $k$ -го компонента к стандартному газу, отн. ед.;  $P_{s, k}$ ,  $P_k$  – давление насыщения и парциальное давление  $k$ -го компонента газовой смеси,  $\text{Па}$ ;  $n$  – показатель степени [211].

Средняя величина сорбции  $\bar{a}_k(z_i, \tau)$  в элементарном слое  $\Delta z_i$ , совпадающем по размеру с диаметром частицы адсорбента, рассчитывается следующим образом:  $\bar{a}_k(z_i, \tau) = \frac{3}{r^3} \int_0^{r_{gr}} a_k(z_i, r, \tau) r^2 dr$ . Процесс насыщения гранулы адсорбента адсорбтивом описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial a_k(z_i, r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{a, k} r^2 \frac{\partial a_k(z_i, r, \tau)}{\partial r} \right),$$

$$0 \leq r \leq r_{gr}, \quad 0 \leq z_i \leq L, \quad i = 1, 2, 3, \dots,$$

где  $i$  – номер слоя адсорбента толщиной в одну гранулу;  $a_k(z_i, r, \tau)$  – величина адсорбции  $k$ -го компонента в  $z_i$ -м слое адсорбента,  $\text{моль}/\text{м}^3$ ;  $r$  – пространственная координата по радиусу гранулы адсорбента,  $\text{м}$ ;  $d_{gr}$  – диаметр гранулы адсорбента,  $\text{м}$ ;  $D_{a, k}$  – коэффициент диффузии в адсорбенте  $k$ -го компонента,  $\text{м}^2/\text{с}$ .

Для уравнения диффузии начальные и граничные условия записываются следующим образом:

– для стадии адсорбции

$$a_k(r, 0) = 0, \quad a_k(r, \tau) = a_k^{\text{des}}(r, \tau_{\text{des}}), \quad a_k(r_{gr}, \tau) = a_k^*(\tau),$$

$$\frac{\partial a_k}{\partial \tau} = (0, \tau) = 0;$$

– для стадии десорбции

$$a_k(r, 0) = a_k^{\text{ads}}(r, \tau_{\text{ads}}), \quad \frac{\partial a_k}{\partial r} = (0, \tau) = 0, \quad a_k(r_{gr}, \tau) = a_k^*(\tau).$$

Для описания гидродинамики газового потока в зернистом слое адсорбента с учетом его пористой структуры будем использовать уравнения [24, 40]:

– уравнение неразрывности потока (общего материального баланса)

$$\sum_{k=1}^K c_k \frac{\partial v_g(z, \tau)}{\partial z} - v_g \left( \frac{\partial \sum_{k=1}^K c_k(z, \tau)}{\partial z} \right) = 0; \quad (2.4)$$

– уравнение Эргуна [5, 109, 212, 213]

$$\frac{\partial P(z, \tau)}{\partial z} = - \left( \frac{150(1-z)^2}{(d_{gr}\zeta)^2 z} \mu_g v_g(z, \tau) + 1,75 M_g \rho_g \frac{(1-z)}{d_{gr}\zeta^3} v_g^2(z, \tau) \right), \quad (2.5)$$

где  $P$  – давление газовой смеси, Па, в режиме адсорбции  $P = P_{\text{ads}}$ , в режиме десорбции  $P = P_{\text{des}}$ ;  $\varepsilon$  – порозность насыпного слоя адсорбента,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $\zeta$  – коэффициент сферичности гранул адсорбента;  $\mu_g$  – динамическая вязкость газовой смеси, Па·с;  $M_g$  – молекулярная масса газовой смеси, кг/моль;  $\rho_g = \frac{P(z, \tau) M_g}{RT_g(z, \tau)}$  – плотность газовой смеси,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная;  $d_{gr}$  – эквивалентный диаметр зерна (гранулы) адсорбента, м.

Вязкость газовой смеси  $\mu_g$  рассчитывалась по формуле Хернинга–Ципперера [211, 230], теплоемкость синтез-газа  $c_{pg}$  рассчитывалась по формуле [231, 232] с использованием коэффициентов уравнений Антуана [211], плотность газовой смеси  $\rho_g$  рассчитывалась по уравнению состояния для идеального газа.

Для оценки перепада давления в слое при фильтрации через него газового потока воспользуемся модифицированным соотношением Эргуна:

$$\Delta P/L = E_1 \mu_g \rho_A + E_2 \rho_0 v_A^2,$$

где  $E_1 = 150(1-\varepsilon)^2 / (\varepsilon^3 d_{gr}^2)$ ,  $E_2 = 1,75(1-\varepsilon) / (\varepsilon^2 d_{gr})$ ,  $v_A = w_0 / (\rho_0 S_A)$ ;  $L$  – длина слоя, м;  $v_A$  – линейная скорость газа в пересчете на полное сечение адсорбера, м/с;  $\varepsilon$  – порозность слоя,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $w_0$  – массовая скорость газа на входе в слой, кг/с;  $\rho_0$  – плотность газа на входе в слой,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

$S_A$  – площадь поперечного сечения слоя адсорбента, м<sup>2</sup>;  $\mu_g$  – динамическая вязкость газовой смеси, Па/с.

Уравнение теплового баланса для элементарного объема зернистого слоя адсорбента имеет следующий вид [40, 214, 215]:

$$\begin{aligned} c_p^g \rho_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial \tau} + \alpha_{hd} S_{gr} (T_g(z, \tau) - T_a(z, \tau)) + c_p^g \rho_g v_g \frac{\partial T_g(z, \tau)}{\partial z} = \\ = \lambda_g \frac{\partial^2 T_g(z, \tau)}{\partial z^2}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где  $T_g, T_a$  – температура газовой фазы и адсорбента в насыпном слое соответственно, К;  $c_p^g$  – удельная объемная теплоемкость газовой смеси, Дж/(кг·К);  $v_g$  – скорость потока газовой смеси, м/с;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы, Вт/(м·К);  $\alpha_{hd}$  – коэффициент теплоотдачи от газовой фазы к адсорбенту, отнесенный к единице раздела фаз, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S_{gr} = (1 - \varepsilon) \frac{3}{r_{gr}}$  – коэффициент удельной поверхности

гранул адсорбента с эквивалентным радиусом  $r_{gr}$ , м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Уравнение передачи тепла в элементарном объеме зернистого слоя адсорбента запишем в следующем виде [3, 28, 53]:

$$\alpha_{hd} S_{gr} (T_g(z, \tau) - T_a(z, \tau)) + \sum_{k=1}^K \Delta h_k \frac{\partial a_k(z, \tau)}{\partial \tau} = c_p^a \rho_a \frac{\partial T_a(z, \tau)}{\partial \tau}, \quad (2.7)$$

где  $c_p^a$  – удельная теплоемкость адсорбента, Дж/(кг·К);  $\rho_a$  – насыпная плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $T_g$  – текущая температура ядра потока, К;  $T_a$  – текущая температура гранул адсорбента, К;  $\Delta h_k$  – теплота адсорбции  $k$ -го компонента газовой смеси, Дж/моль.

Инерционность тепловых процессов в адсорбере и высокая теплопроводность адсорбента приводят к размытым тепловым фронтам (в отличие от «крутых» фронтов концентраций). Это приводит к «усреднению» количества тепла по высоте слоя адсорбента и снижению требований к точности описания процессов теплопереноса в отличие от процессов массопереноса [106]. В связи с этим для расчета среднего по всему диапазону температур в твердой фазе коэффициента теплоотдачи чаще всего используют критериальное уравнение вида [233]

$$\alpha_{hd} = \frac{\lambda_g \text{Nu}}{d_{gr}},$$

где Nu – критерий Нуссельта;  $d_{gr}$  – эквивалентный диаметр зерна (гранулы) адсорбента;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы.

Динамику изменения давления на входе в адсорберы установки КБА будем описывать обыкновенными дифференциальными уравнениями:

– на стадии адсорбции

$$\frac{dP_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{ads}}(P_w - P_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)), \quad P_{\text{ads}}^{\text{in}}(0) = P_1^{\text{out}}; \quad (2.8)$$

– на стадии десорбции

$$\frac{dP_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{des}}(P_1^{\text{out}} - P_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)), \quad P_{\text{des}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{ads}}^{\text{out}}, \quad (2.9)$$

где  $K_{\text{ads}}, K_{\text{des}}$  – эмпирические коэффициенты,  $1/\text{с}$ ;  $P_w$  – давление, создаваемое компрессором, Па;  $P_1^{\text{out}}$  – давление после выпускного клапана, Па,  $P_1^{\text{out}} = P_{\text{vp}} + \Delta P_{\text{val}}^{\text{ex}}$ ;  $P_{\text{vp}}$  – давление, создаваемое вакуум-насосом, при его отсутствии равно давлению окружающей среды  $P_{\text{vp}} = P^{\text{env}}$ , Па;  $\Delta P_{\text{val}}^{\text{ex}}$  – перепад давления на выпускном клапане, Па.

Расходы  $G_{\text{inl}}/G_{\text{ex}}$  газовой смеси, проходящей через впускные/выпускные регулирующие клапаны и дроссель  $G_{\text{th}}$  рассчитываются по следующим формулам:

$$G_{\text{inl}}(\tau) = K_v^{\text{inl}} \psi^{\text{inl}}(P_w - P_{\text{ads}}^{\text{in}}), \quad 0 \leq \tau \leq \tau_{\text{ads}}; \quad (2.10)$$

$$G_{\text{ex}}(\tau) = K_v^{\text{ex}} \psi^{\text{ex}}(P_{\text{des}}^{\text{out}} - P_{\text{vp}}); \quad (2.11)$$

$$G_{\text{th}}(\tau) = \theta G_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau) \frac{P_1^{\text{out}}}{P_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau)}, \quad (2.12)$$

где  $K_v^{\text{inl}}, K_v^{\text{ex}}$  – пропускные способности впускных и выпускных клапанов,  $\text{м}^3/(\text{Па}\cdot\text{с})$ ;  $\psi^{\text{inl}}, \psi^{\text{ex}}$  – степени открытия впускных и выпускных клапанов,  $\psi^{\text{inl}}, \psi^{\text{ex}} \in [0, 1]$ , при  $\psi^{\text{inl}} = \psi^{\text{ex}} = 0$  – клапан закрыт, при  $\psi^{\text{inl}} = \psi^{\text{ex}} = 1$  – клапан полностью открыт, доли ед.;  $\theta$  – коэффициент обратного потока;  $G_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau, L) = 60\,000 v_g(\tau, L) S_A$  – расход газовой смеси на выходе из адсорбера,  $S_A = \frac{\pi}{4} (D_A^{\text{int}})^2$  – площадь поперечного сечения адсорбера,  $\text{м}^2$ ;  $P_{\text{ads}}^{\text{out}}$  – давление на выходе из адсорбера на стадии адсорбции, Па;  $\tau_{\text{ads}}$  – длительность стадии адсорбции, с.

Производительность  $Q$  установки КБА рассчитывали по формуле

$$Q(\tau) = c_1^{\text{out}} G^{\text{out}}(\tau) \quad (2.13)$$

или оценивали по величине расхода  $G^{\text{out}}(\tau) = \left(1 - \theta \frac{P_1^{\text{out}}}{P_{\text{ads}}^{\text{in}}}\right) G_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau)$ ,  
 $\text{nm}^3/\text{с}$ , газовой смеси при заданной концентрации продуктового газа.

Динамику изменения давления и концентрации продуктового газа в ресивере можно описать дифференциальными уравнениями вида:

$$\frac{dP_{\text{res}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{res}} \left( P_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau) - P_{\text{res}} \right), \quad P_{\text{res}}(0) = P_{\text{res}}^0, \quad (2.14)$$

где  $K_{\text{res}}$  – эмпирический коэффициент;  $P_{\text{ads}}^{\text{out}}$  – давление на выходе из адсорбера, Па;  $P_{\text{res}}$  – давление в ресивере, Па;

$$\frac{dc_{1,\text{res}}(\tau)}{d\tau} = \frac{G^{\text{out}}}{V_{\text{res}}} \left( c_1^{\text{out}}(\tau) - c_{1,\text{res}} \right), \quad c_{1,\text{res}}(0) = c_{1,\text{res}}^0, \quad (2.15)$$

где  $V_{\text{res}}$  – объем ресивера,  $\text{м}^3$ ;  $c_1^{\text{out}} = c(L, \tau)$ ,  $c_{1,\text{res}}$  – концентрации продуктового газа на выходе из адсорбера и в ресивере соответственно, моль/ $\text{м}^3$ .

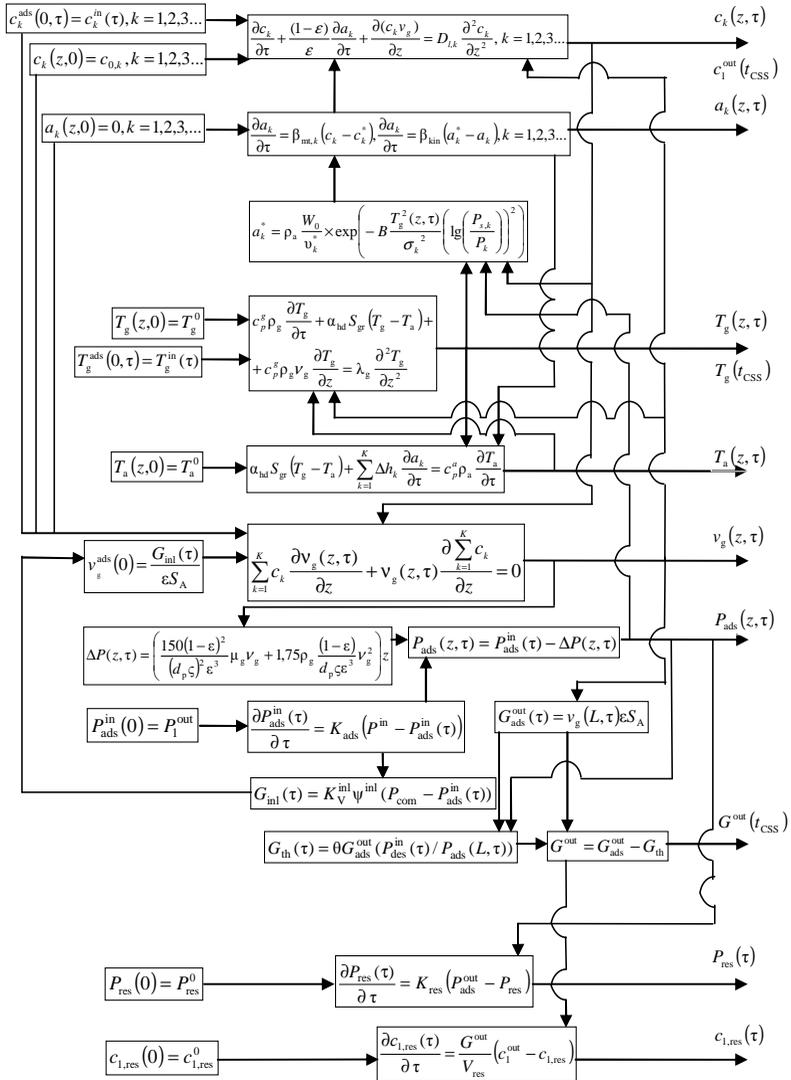
Дополнительно необходимо ввести условие «запирания» потока в начальный момент после переключения режимов, когда на стадии адсорбции при подъеме давления компрессором текущее давление в адсорбере ниже, чем в параллельном адсорбере, в котором начинается регенерация адсорбента (стадия десорбции). Это условие можно записать в виде логического выражения: если  $P_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau) > P_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)$ , то расчет расхода газовой смеси осуществляется по уравнению (2.12), в противном случае принимается  $G_{\text{th}}(\tau) = 0$ .

Математическая модель (2.1) – (2.15) представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в обыкновенных и частных производных, а также алгебраических уравнений, и дополняется соответствующими начальными и граничными условиями для дифференциальных уравнений.

В качестве начальных условий используются известные значения концентраций и температуры газа на первом цикле; на последующих циклах в качестве начальных значений задают профили по высоте слоя адсорбента, полученные на предыдущей стадии в конечный момент  $\tau = \tau_{\text{ads}}$  или  $\tau = \tau_{\text{des}}$  времени [200]. В качестве граничных условий на входе (при  $z = 0$ ) в адсорбер используют заданные значения концентраций, температур, давлений, скоростей потока в виде констант или известных функций от времени; на выходе (при  $z = L$ ) из адсорбера используют условия Данквертса (табл. 2.1) [234, 235].

## 2.1. Начальные и граничные условия для дифференциальных уравнений в частных производных ММ (2.1) – (2.15)

Адсорбция	Десорбция
Начальные условия $\tau = 0, 0 \leq z \leq L$	
<p>Первый цикл адсорбции <math>n = 1</math>:</p> $c_k(z, 0) = c_k^0, a_k(z, 0) = 0,$ $k = 1, 2, 3, \dots;$ $T_g(z, 0) = T_g^0(z), T_a(z, 0) = T_a^0(z),$ $P(z, 0) = P_{\text{ads}}^0(z).$ <p>Последующие циклы <math>n = 2, 3, \dots</math>:</p> $t_n = (n - 1)2\tau_{\text{ads}};$ $c_k(z, t_n) = c_k^{\text{des}}(z, t_n),$ $a_k(z, t_n) = a_k^{\text{des}}(z, t_n),$ $T_g(z, t_n) = T_g^{\text{des}}(z, t_n),$ $T_a(z, t_n) = T_a^{\text{des}}(z, t_n),$ $P(z, t_n) = P^{\text{des}}(z, t_n)$	<p><math>n = 1, 2, 3, \dots;</math></p> $t_n = (n - 1)2\tau_{\text{ads}};$ $c_k^{\text{des}}(z, t_n + \tau_{\text{ads}}) = c_k(z, t_n + \tau_{\text{ads}}),$ $a_k^{\text{des}}(z, t_n + \tau_{\text{ads}}) = a_k(z, t_n + \tau_{\text{ads}}),$ $T_g^{\text{des}}(z, t_n + \tau_{\text{ads}}) = T_g(z, t_n + \tau_{\text{ads}}),$ $T_a^{\text{des}}(z, t_n + \tau_{\text{ads}}) = T_a(z, t_n + \tau_{\text{ads}}),$ $P^{\text{des}}(z, t_n + \tau_{\text{ads}}) = P(z, t_n + \tau_{\text{ads}})$
Граничные условия при $z = 0, z = L$	
$c_k(0, \tau) = c_k^{\text{in}}(\tau), T_g(0, \tau) = T_g^{\text{in}}(\tau),$ $\frac{\partial T_a(0, \tau)}{\partial z} =$ $= \alpha_{hd} S_{gr} (T_a(0, \tau) - T_g^{\text{in}}(\tau)),$ $v_g(0, \tau) = \frac{G_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)}{\varepsilon S_A},$ $P(0, \tau) = P_{\text{ads}}^{\text{in}}(0, \tau),$ $\frac{\partial c_k}{\partial x}(L, \tau) = 0,$ $\frac{\partial T_g}{\partial z}(L, \tau) = 0$	$c_k^{\text{des}}(L, \tau) = c_k(L, \tau),$ $T_g^{\text{des}}(L, \tau) = T_g(L, \tau),$ $\frac{\partial T_a(L, \tau)}{\partial z} =$ $= \alpha_{hd} S_{gr} (T_g(L, \tau) - T_a(L, \tau)),$ $v_g^{\text{des}}(L, \tau) = \frac{G_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)}{\varepsilon S_A},$ $P^{\text{des}}(0, \tau) = P_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau),$ $\frac{\partial c_k^{\text{des}}}{\partial x}(0, \tau) = 0,$ $\frac{\partial T_g^{\text{des}}}{\partial z}(0, \tau) = 0$



**Рис. 2.3. Последовательность решения уравнений математической модели (2.1) – (2.15) технологической схемы установки КБА (на примере стадии адсорбции)**

Записанные краевые условия не исчерпывают всех возможных вариантов; в некоторых задачах начальные условия записываются в

виде функций распределения [236, 237]. Последний вариант используется при описании процессов в многоадсорберных схемах на дополнительных стадиях (выравнивания, подъема, сброса давления и т.д.).

Динамику изменения давления на стадии выравнивания давлений в адсорберах четырехадсорберной установки КБА (рис. 1.7) будем описывать обыкновенными дифференциальными уравнениями:

– снижение давления в адсорбере:

$$\frac{dP_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{eq}} \psi^{\text{eq}} (P_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau) - P^{\text{eq}}), \quad P_{\text{eq}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{ads}}^{\text{in}};$$

– повышение давления в адсорбере:

$$\frac{dP_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{eq}} \psi^{\text{eq}} (P^{\text{eq}} - P_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau)), \quad P_{\text{eq}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{des}}^{\text{in}},$$

где  $K_{\text{eq}}$  – эмпирический коэффициент, 1/с;  $\psi^{\text{eq}}$  – степени открытия клапанов выравнивания давлений,  $\psi^{\text{eq}} \in [0; 1]$ ;  $P_{\text{eq}}^{\text{in}}$  – давление на входе в адсорбер на стадии выравнивания давлений, Па.

Расход  $G_{\text{eq}}$  газовой смеси, проходящей через клапаны выравнивания давлений, рассчитывается по формуле

$$G_{\text{eq}}(\tau) = \pm K_v^{\text{eq}} \psi^{\text{eq}} (P_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau) - P^{\text{eq}}), \quad 0 \leq \tau \leq \tau_{\text{ads}},$$

где  $K_v^{\text{eq}}$  – пропускная способность клапанов выравнивания давлений, м<sup>3</sup>/(Па·с).

Последовательность решения уравнений математической модели (2.1) – (2.15) динамики процесса разделения многокомпонентной газовой смеси по способу КБА для стадии адсорбции представлена в виде схемы на рис. 2.3.

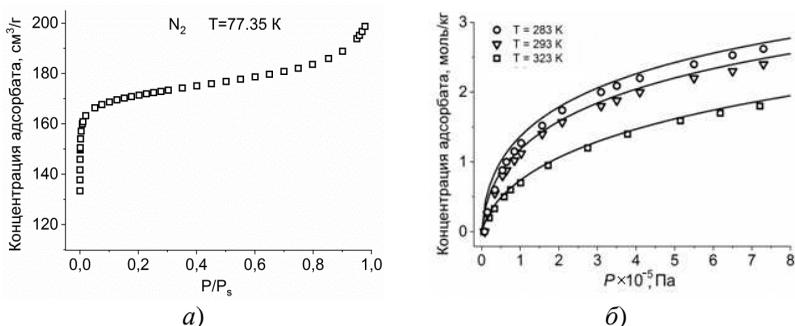
## **2.2. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ**

В основе расчета любого технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей, хотя он в большинстве случаев протекает в динамических условиях, находится совокупность кривых, отражающих равновесие извлекаемого компонента с адсорбентом, т.е. совокупность изотерм сорбции-десорбции. Изотермы определяют в достаточно широком интервале изменения температур и давлений, охватывающих область рабочих условий проведения иссле-

дуремого процесса разделения газовых смесей как на стадии адсорбции, так и на стадии десорбции.

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  $P/P_s = 0 - 1$ , где  $P$ ,  $P_s$  – текущее давление и давление насыщения для азота на цеолитах NaX (фракции гранул с эквивалентными диаметрами гранул  $d_{gr} \in [1,6...2,5]$  мм и  $d_{gr} \in [3...5]$  мм) при температуре кипения азота 77,35 К (рис. 2.4, а). Далее по известной методике теории объемного заполнения микропор [54] определяли значения предельного адсорбционного объема  $W_0 = 0,262$  см<sup>3</sup>/г, параметра  $B = 2,20 \times 10^{-6}$  1/К<sup>2</sup>, отражающего преобладающий размер микропор в адсорбенте, и характеристической энергии адсорбции  $E = 12\,902$  Дж/моль.

По уравнению изотермы Дубинина–Радушкевича и рассчитанным значениям коэффициентов  $W_0$ ,  $B$ ,  $E$  строили изотермы адсорбции азота и кислорода на цеолите NaX при температурах 283, 293, 323 К и давлениях  $(0...8) \times 10^5$  Па для воздуха (рис. 2.4, б). Рассчитанные по уравнению изотермы Дубинина–Радушкевича изотермы адсорбции азота и кислорода были сопоставлены с экспериментальными изотермами, полученными при тех же температурах и давлениях статическим методом в АО «Корпорация «Росхимзащита» (рис. 2.4, б). При этом в уравнении Дубинина–Радушкевича использовался коэффициент аффинности  $\sigma_{O_2} = 0,65$  по кислороду, уточненный по результатам сопоставле-



**Рис. 2.4. Изотермы адсорбции азота цеолитом NaX (фракция частиц 1,6...2,5 мм):**

а – полная при  $T = 77,35$  К; б – при  $T = 283, 293, 323$  К;  
 точки – эксперимент; линии – расчет по уравнению Дубинина–Радушкевича

ния изотерм соответствующего газа с модельным (азотом, для которого  $\sigma_{N_2} = 1$ ).

Сравнительный анализ рассогласования расчетных данных по уравнению изотермы Дубинина–Радушкевича с экспериментально полученными изотермами адсорбции показывает, что по азоту максимальное рассогласование составляет  $\sim 1,25\%$ ; по кислороду –  $\sim 1,14\%$ . 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 (2.1) – (2.15) адсорбционного разделения газовых смесей по способу КБА присутствуют коэффициент продольного перемешивания  $D_{l, k}$  газовой фазы в пористой среде адсорбента, кинетические коэффициенты массоотдачи  $\beta_{mt, k}$  и массопроводности  $\beta_{kin, k}$  компонентов газовой смеси (адсорбтива) в пористой среде адсорбента, теплоотдачи  $\alpha_{nd}$  и др., 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 [202]. На самом деле 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, 120, 238].

Численные значения коэффициентов продольного переноса определяют экспериментально [201]. Для расчета коэффициента продольного перемешивания газовой смеси в пористой среде  $D_l$  адсорбента обычно используют формулу вида

$$D_l = 0,7D_{md} + 0,5v_g d_{gr},$$

где  $D_{md}$  – коэффициент молекулярной диффузии, рассчитываемый по формуле Фуллера–Шлеттера–Гиддингса:

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

где  $V_k$  – диффузионные объемы;  $M_{g,k}$  – молярная масса  $k$ -го компонента газовой смеси, кг/моль;  $P$  – текущее давление газовой смеси, Па.

Формула Фуллера–Шлеттера–Гиддингса 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 [211].

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 [203 – 205]. В этом подходе для определения коэффициентов массоотдачи  $\beta_{mt, k}$ ,  $\beta_{kin, k}$  в первом приближении используются критериальные уравнения [3], а их уточнение производится по экспериментальным кривым кинетики соответственно в первом ( $\beta_{mt, k}$ ) и втором ( $\beta_{kin, k}$ ) периодах адсорбции (десорбции) [205].

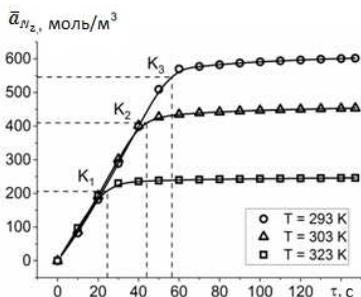
Во многих работах по математическому моделированию циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей для расчета среднего по всему диапазону концентраций распределяемого вещества в твердой фазе коэффициента массопроводности используют критериальное уравнение вида [1, 3, 21, 29, 40, 200, 209]

$$\beta_{kin, k} = 15 \frac{D_{ef, k}}{r_{gr}^2},$$

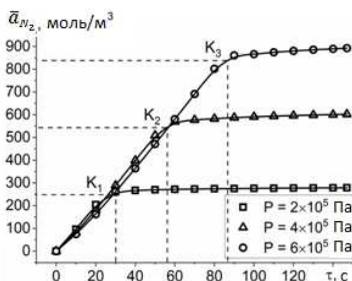
где  $D_{ef, k}$  – эффективный коэффициент диффузии, включающий механизм диффузии Кнудсена, молекулярной диффузии и извилистость пор;  $r_{gr}$  – радиус частицы адсорбента.

Обычно  $D_{ef, k}$  рассчитывают по уравнению Bosanquet [39, 40]. 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 [1, 3, 21, 29, 40, 200, 209].

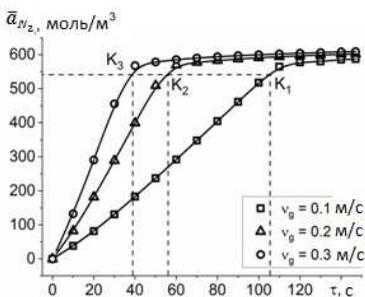
Для расчета процесса адсорбционного разделения газовых смесей необходимы данные по коэффициентам массоотдачи и массопроводности компонентов адсорбтива в пористой среде адсорбента. В настоящее время эти коэффициенты находятся опытным путем из кинетических кривых, получаемых на экспериментальном стенде аппаратно-программного комплекса в заданных рабочих интервалах температур 293...323 К, давлений  $(2...6) \times 10^5$  Па и скоростей (0,1...0,3) м/с входящего в адсорбер газового потока. На рисунке 2.5 представлены отдельные кинетические кривые, полученные в ходе проведения эксперимента при следующих условиях:  $T = 293, 303, 323$  К;  $d_{gr} \in [1, 6...2, 5]$  мм;  $P_w = (2; 4; 6) \times 10^5$  Па;  $v_g = 0,1; 0,2; 0,3$  м/с.



а)



б)



в)

**Рис. 2.5. Кинетические кривые адсорбции азота на цеолитовом адсорбенте NaX:**  
 а – при температурах газовой смеси 293, 303, 323 К; б – при давлениях газовой смеси (2; 4; 6) $\times 10^5$  Па; в – при скоростях газового потока 0,1; 0,2; 0,3 м/с; точки – эксперимент; линии – расчет;  
 К<sub>1</sub>, К<sub>2</sub>, К<sub>3</sub> – критические точки

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 [205] представлена методика определения коэффициентов  $\beta_{kin, k}$  и  $\beta_{mt, k}$  из экспериментально полученных кинетических кривых, которая может быть адаптирована для процессов КБА газоразделения. 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 диффузией. На кривой кинетики визуально определяется критическая точка, которая разграничивает первый и второй периоды. В первом периоде кинетики (до критической точки на кривой кинетики) скорость процесса постоянна, причем у поверхности гранулы поддерживается постоянная концентрация  $c^*$  адсорбтива. В первом периоде кинетики  $a(z) \approx \bar{a}$  и интенсивность внутреннего массопереноса достаточно высока, чтобы у поверхности гранулы поддерживать концентрацию насыщения во внешней фазе. В критической точке начинается

второй период кинетики, в котором концентрация адсорбтива у поверхности гранулы становится меньше  $c^*$  (в случае адсорбции) или больше  $c^*$  (в случае десорбции) и при  $\tau \leq \tau_{cr}$  ( $\tau_{cr}$  – время достижения критического массосодержания) определяется функцией фазового концентрационного равновесия. Далее согласно методике [239] определяется коэффициент массоотдачи для первого периода  $\beta_{m, k}$  и зависимость коэффициента массопродности  $\beta_{kin, k}(\bar{a})$  – для второго периода.

Анализ кривых кинетики процесса адсорбции азота и кислорода в пористой среде цеолита NaX (рис. 2.4) показывает, что визуально на кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi(\tau)$  можно определить критическую точку  $K_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , которая разграничивает *первый* и *второй периоды* кинетики адсорбции компонентов газовой смеси. В первом периоде (до точки  $K_i$  на кривой кинетики) процесс адсорбции лимитируется внешней диффузией, во втором периоде (после точки  $K_i$  на кривой кинетики) внутридиффузионное сопротивление оказывает лимитирующее влияние на кинетику процесса адсорбции.

Для первого периода уравнение массоотдачи можно записать в следующем виде:

$$i_f = \beta_m(c - c^*),$$

где  $i_f$  – плотность потока распределяемого вещества (адсорбтива), кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\beta_m$  – коэффициент внешнего массообмена (массоотдачи, м/с;  $c$  – текущая концентрация адсорбтива в потоке газовой смеси, кг/м<sup>3</sup>;  $c^*$  – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз, равновесная текущей величине адсорбции  $a$ , кг/м<sup>3</sup>.

Плотность потока  $i_f$  распределяемого вещества (адсорбтива) у поверхности тела связана со скоростью процесса  $d\bar{a}/d\tau$  соотношением вида

$$i_f = \frac{d\bar{a}}{d\tau} R_V \rho_0,$$

где  $\bar{a}$  – среднееобъемное массосодержание гранулы в момент времени  $\tau$ ;  $\frac{d\bar{a}}{d\tau}$  – скорость процесса в момент времени  $\tau$ , 1/с;  $R_V = V/F$  – отношение объема тела к его поверхности (для шара  $R_V = R/3$ ), м;  $\rho_0$  – плотность абсолютно сухого тела, кг/м<sup>3</sup>.

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, интенсивность внутреннего массопереноса достаточна высока, чтобы у поверхности гранулы под-

держивать концентрацию насыщения во внешней фазе. Для второго периода кинетики правая часть уравнения массоотдачи с учетом линейной функции концентрационного фазового равновесия  $a^* = A_p c$  преобразуется к виду

$$i_f = \beta_{mt}(c - c^*) = \beta_{kin}(a^* - \bar{a}),$$

где  $A_p$  – коэффициент распределения;  $\beta_{kin} = \beta_{mt}/A_p$  – модифицированный коэффициент массоотдачи, 1/с.

Для критической точки  $K_i$  можно записать следующее равенство, приняв  $a_{cr} = \bar{a}_{cr}$ :

$$NR_V \rho_0 = \beta_{kin}(a^* - \bar{a}_{cr}),$$

откуда имеем

$$\beta_{kin} = \frac{NR_V \rho_0}{(a^* - \bar{a}_{cr})}.$$

Полученное уравнение может быть использовано для определения модифицированного коэффициента массоотдачи  $\beta_{kin}$  из кривой кинетики и далее – для нахождения его истинного значения  $\beta_{mt} = \beta_{kin} A_p$  [239].

Выборку коэффициентов массоотдачи  $\beta_{mt}$ , полученных в результате обработки экспериментальных кривых (рис. 2.5) в первом периоде, составили: при  $T_g^{in} = 293$  К –  $\beta_{mt} = 15,9$  1/с; при  $T_g^{in} = 303$  К –  $\beta_{mt} = 17,04$  1/с; при  $T_g^{in} = 323$  К –  $\beta_{mt} = 26,05$  1/с; при  $P = 2 \times 10^5$  Па –  $\beta_{mt} = 70,79$  1/с; при  $P = 4 \times 10^5$  Па –  $\beta_{mt} = 15,9$  1/с; при  $P = 6 \times 10^5$  Па –  $\beta_{mt} = 5,26$  1/с; при  $v_g = 0,1$  м/с –  $\beta_{mt} = 26,77$  1/с; при  $v_g = 0,2$  м/с –  $\beta_{mt} = 70,79$  1/с; при  $v_g = 0,3$  м/с –  $\beta_{mt} = 26,62$  1/с. Рассчитанные значения коэффициентов массоотдачи вполне согласуются по их порядку со значениями коэффициентов массоотдачи, приведенных в работах [5, 22, 29].

На основании полученной выборки коэффициентов  $\beta_{mt}^i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , было модифицировано критериальное уравнение  $Sh = AR^n Sc^m$  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  $\hat{\beta}_{mt}^i$  коэффициентами для соответствующих условий осуществления процесса адсорбции и коэффициентами выборки  $\hat{\beta}_{mt}^i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , полученной в результате обработки экспериментальных кривых кинетики адсорбции для первого периода:

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

где  $N$  – объем выборки; при ограничениях на диапазоны варьирования искоемых 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 были определены усредненные значения коэффициентов критериальных уравнений, позволяющих рассчитывать в первом приближении коэффициенты внешней массоотдачи для азота и кислорода:

$$\text{Sh}_{\text{N}_2} = 55,21\text{Re}^{0,7}\text{Sc}^{0,1}, \quad \text{Sh}_{\text{O}_2} = 165,59\text{Re}^{0,7}\text{Sc}^{0,1}.$$

При определении концентрационной зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}(\bar{a})$  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

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

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

$$\Phi(\beta_{\text{kin}}^*(\bar{a})) = \int_{\tau_{\text{cr}}}^{\tau_k} \left( \bar{a}(\tau, \beta_{\text{kin}}^*) - \bar{a}^3(\tau) \right)^2 dt = \min_{\beta_{\text{kin}}(a) \in B} \Phi(\beta_{\text{kin}}(\bar{a})), \quad (2.16)$$

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

Функция  $\Phi(\beta_{\text{kin}}(\bar{a})) = \int_{\tau_{\text{cr}}}^{\tau_k} \left( \bar{a}(\tau, \beta_{\text{kin}}) - \bar{a}^3(\tau) \right)^2 dt$  – непрерывная и гладкая по  $\bar{a}(\tau)$  и  $\beta_{\text{kin}}$ . Такая функция может быть задана алгоритмом своего вычисления: задать произвольное  $\beta_{\text{kin}}^1 \in B$ ; подставить его вместе с  $\bar{a}^3(\tau)$  в уравнения модели (2.1) – (2.15) и, численно проинтегрировав последние при заданных краевых условиях (табл. 2.1), получить дискретное решение  $\bar{a}(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1)$  в точках  $\tau_i$ ,  $i = 1, m$ ; ввести ординаты

$\bar{a}(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1)$  и  $\bar{a}^3(\tau_i)$ ,  $i = \overline{1, m}$  в сумму  $\sum_{i=1}^m (\bar{a}(\tau_i, \beta_{\text{kin}}^1) - \bar{a}^3(\tau_i))^2$ , умножив последнюю на  $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1} = \text{const}$ , и получить значение  $\Phi(\beta_{\text{kin}}^1(\bar{a}))$ .

Таким образом, задача (2.16) представляет собой задачу аргументной оптимизации при связях в форме уравнений математической модели адсорбции (2.1) – (2.15) с начальными и граничными условиями. Для ее решения целесообразно использовать высокоэффективный квазиньютоновский метод [240].

Покажем алгоритм решения задачи определения зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^*(\bar{a})$  от концентрации адсорбтива в пористой среде адсорбента. На первом шаге определяется средний по всему диапазону концентраций адсорбента в твердой фазе коэффициент массопроводности, т.е.  $\hat{\beta}_{\text{kin}} = \text{const}$ , путем решения задачи (2.16) с использованием экспериментальной кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi^3(\tau)$ ; проверяется условие адекватности математической модели процесса адсорбции с найденным коэффициентом массопроводности  $\hat{\beta}_{\text{kin}}$ :

$$\delta_{\text{md}} = \left\| \bar{a}(\tau, \hat{\beta}_{\text{kin}}) - \bar{a}^3(\tau) \right\|_{L_2} < \delta_d, \quad (2.17)$$

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

Если условие (2.17) 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 (2.16) и алгоритм заканчивает свою работу; в противном случае принимается решение об аппроксимации зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^*(\bar{a})$  от концентрации линейной функцией вида  $\beta_{\text{kin}}(\bar{a}) = b_0 + b_1 \bar{a}$ , формальные коэффициенты  $\hat{b}_0$ ,  $\hat{b}_1$  которой определяются путем решения задачи (2.16) с использованием экспериментальной кривой кинетики  $\bar{a} = \varphi^3(\tau)$ . Далее проверяется выполнение условия (2.17) адекватности математической модели и, если оно выполняется, то  $\beta_{\text{kin}}^*(\bar{a}) = \hat{\beta}_{\text{kin}}(\bar{a}) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \bar{a}$ , и алгоритм заканчивает свою работу; в противном случае принимается решение об аппроксимации зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{\text{kin}}^*(\bar{a})$  от концентрации квадратичной функцией

вида  $\hat{\beta}_{\text{kin}}(a) = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \bar{a} + \hat{b}_2 \bar{a}^2$  и т.д. до тех пор, пока впервые не выполнится условие (2.17).

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

$$\beta_{\text{kin}, N_2}^*(\bar{a}) = 0,0578 + 2,9632 \cdot 10^{-4} \bar{a} - 6,5764 \cdot 10^{-8} \bar{a}^2;$$

$$\beta_{\text{kin}, O_2}^*(\bar{a}) = 0,1735 + 8,8897 \cdot 10^{-4} \bar{a} - 1,9729 \cdot 10^{-7} \bar{a}^2.$$

Анализ экспериментальных (рис. 2.5) и литературных данных показывает, что при реализации процессов разделения и очистки газовых смесей по способу КБА, как правило, обеспечиваются условия, при которых процесс адсорбции в основном протекает в первом периоде.

Величина адсорбции  $a^*$ , равновесная текущей концентрации адсорбтива в потоке на внешней поверхности гранул, рассчитывается по уравнению изотермы Дубинина–Радушкевича [210].

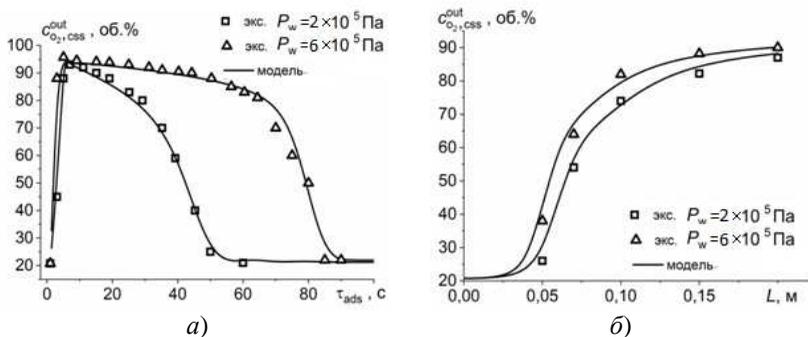
При численном решении уравнений математической модели (2.1) – (2.15) режим стационарного периодического процесса считали достигнутым, если выполняется условие [5, 29]

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

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

Количество циклов, необходимых для наступления режима стационарного периодического процесса, обычно составляет ~10 и более для процессов разделения воздуха и синтез-газа (в отдельных случаях число циклов может достигать нескольких десятков). На производственных рабочих станциях время достижения режима для медицинских концентраторов кислорода составляет ~1...2 мин, для промышленных установок – ~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 на выходе установки КБА в режиме стационарного периодического процесса от продолжительности стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}$  и высоты  $L$  слоя адсорбента при температуре  $T_g^{\text{in}} = 293$  К,  $d_{gr} = 2$  мм (рис. 2.6).



**Рис. 2.6. Зависимости концентрации  $c_{O_2, CSS}^{out}$  продуктового кислорода от:**  
*a* – продолжительности  $\tau_{ads}$  стадии адсорбции; *б* – высоты слоя адсорбента  $L$   
 в установке КБА с гранулированным цеолитовым адсорбентом NaX  
 ( $\Delta$ ,  $\square$  – эксперимент, — – расчет по модели)

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

Технологический процесс концентрирования кислорода методом адсорбционного разделения воздуха осуществляется в двухадсорберной установке КБА (рис. 1.4). Предварительно очищенная от взвесей и осушенная исходная газовоздушная смесь, содержащая кислород  $c_{O_2}^{in} \in [19...21]$  об. %; азот  $c_{N_2}^{in} \in [78...80]$  об. %; аргон –  $c_{Ar}^{in} = 1$  об. %, сжимается в компрессоре до заданного рабочего давления  $P_w$ . Далее этот поток  $G^{in}$  через впускной клапан поступает на вход первого адсорбера (стадия адсорбции) при давлении  $P_{ads}^{in} \in [2...6] \times 10^5$  Па. Напорный резервуар сглаживает пульсации давления на выходе из компрессора.

Выходящий из первого адсорбера при давлении  $P_{ads}(L, \tau)$  продуктовый поток  $G_{ads}^{out}(\tau)$ , обогащенный целевым компонентом до концентрации  $c_{O_2}^{out} \in [40...90]$  об. % и выше, поступает в сборник продукта (ресивер). Отличие выходного давления  $P_{ads}^{out} = P_{ads}(L, \tau)$  от входного давления  $P_{ads}^{in}$  обусловлено потерей давления при фильтрации газа через слой адсорбента.

Часть продуктового потока  $G_{\text{ads}}^{\text{out}}(\tau)$  используется на стадии регенерации адсорбента для продувки адсорбера (с помощью дросселя Д). Стадия регенерации осуществляется путем отвода адсорбированного вещества в окружающую среду или отдельный ресивер вследствие снижения давления в слое адсорбента с последующей его продувкой продуктовым газом.

В технологической схеме разделения воздуха по способу КБА представлена возможная последовательность стадий: повышение давления, адсорбция, сброс давления, продувка (регенерация адсорбента). В течение одного рабочего цикла  $\tau_c$  процесса один из адсорберов находится в режиме адсорбции, другой – в режиме регенерации адсорбента.

Для двухадсорберной установки общая продолжительность стадии регенерации равна продолжительности стадии адсорбции. Таким образом, продолжительность  $\tau_c$  полного цикла для каждого адсорбера составляет  $2\tau_{\text{ads}}$  секунд, где  $\tau_{\text{ads}}$  – длительность стадии адсорбции является режимной переменной, зависит от типа и количества адсорбента, величины продуктового потока, конструктивных параметров адсорбера и составляет, как правило, от нескольких до десятков секунд.

Повышение скорости газового потока в процессах КБА неизбежно приводит к повышению аэродинамического сопротивления слоя адсорбента, усилению истираемости гранул адсорбента и сокращению срока его эксплуатации. Проведенные экспериментальные и вычислительные исследования, а также анализ литературных источников [127, 170] показали, что при полном скачкообразном открытии впускных и выпускных клапанов установки КБА скорость газового потока в лобовом слое адсорбента может достигать значений скорости псевдооживления, когда гранулы сорбента начинают смещаться друг относительно друга, что приводит к истиранию и появлению значительного количества пыли в продуктивном потоке.

Отметим, что даже при скоростях потока газа ниже скорости начала псевдооживления истирание гранул адсорбента может быть достаточно сильным. Это обусловлено воздействием на гранулы изменяющихся «боковых» сил или так называемых сил Кармана (*lateral von Karman forces*), вызывающих осциллирующие смещения гранул относительно друг друга. Оба деструктивных эффекта с большой вероятностью проявляются при смене технологических стадий адсорбции-десорбции, когда возникают большие градиенты давления в слое адсорбента. Наличие пыли в продуктивном потоке может приводить к выходу из строя соленоидных клапанов, с помощью которых осуществляется газораспределение внутри установки, что значительно увеличивает эксплуатационные затраты установок КБА [127].

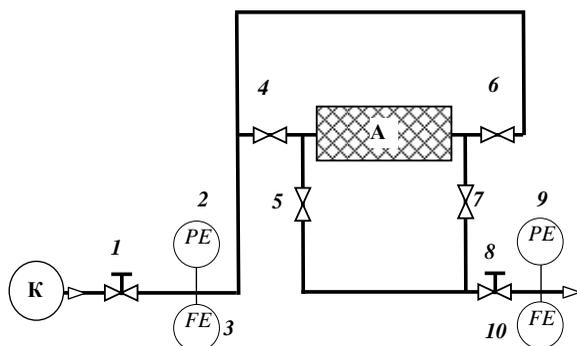
Существует ряд конструктивных решений, позволяющих уменьшить эффект истирания гранул адсорбента в слое: повышение твердости и уменьшение шероховатости зерен адсорбента, направление фильтрующегося потока сверху вниз, иммобилизация зерен адсорбента в слое.

Одним из эффективных способов решения данной проблемы может являться ограничение скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента, при реализации которого практически исключается истирание гранул адсорбента. Для этого необходимо использовать регулирующие электромагнитные впускные и выпускные клапаны, программы открытия которых, наряду с другими режимными переменными, могут быть определены в результате решения оптимизационной задачи.

В целях экспериментального определения «критических» скоростей газового потока, при которых начинается интенсивное истирание слоя гранулированного адсорбента, разработан экспериментальный стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 2.7.

Экспериментальный стенд состоит из компрессора К (с возможностью регулирования величины давления газовой смеси на выходе), осуществляющего подачу исходной, предварительно осушенной газовой смеси, через регулируемый ventиль 1.

Расход и давление на входе в установку и на ее выходе контролируются с помощью ротаметров 3, 10 и манометров 2, 9. В адсорбере А, заполненном гранулированным цеолитовым адсорбентом NaX, осуществляется имитация циклов адсорбция–десорбция с помощью программируемого реле времени (на схеме не показано), управляющего электромагнитными клапанами 4 – 7 во времени. Длительность цикла



**Рис. 2.7. Экспериментальный стенд для определения**

**«критических» скоростей газового потока:**

1, 8 – ventили регулируемые; 3, 10 – ротаметры;

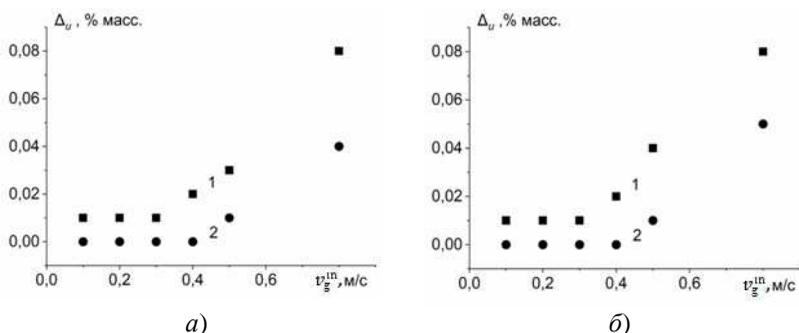
2, 9 – манометры; 4 – 7 – клапаны электромагнитные;

К – компрессор; А – адсорбер

подбиралась таким образом, чтобы имитировать набор давления в адсорбере, адсорбцию при постоянном давлении и сброс давления. Цикл работы установки состоит из следующих стадий: при закрытых клапанах 5, 6 газовая смесь через клапан 4 поступает прямококом в адсорбер А, откуда через клапан 7 и регулируемый вентиль 8 отводится через в атмосферу. Затем клапан 4 закрывается, осуществляется сброс давления в адсорбере А до атмосферного давления. Далее клапан 7 закрывается, а клапаны 5, 6 открываются; газовая смесь через клапан 6 поступает противотоком в адсорбер А, откуда через клапан 5 и вентиль 8 отводится в атмосферу. Наконец клапан 6 закрывается и осуществляется сброс давления в адсорбере А до атмосферного.

Целью экспериментальных исследований являлось определение степени разрушения адсорбента по массе (унос –  $\Delta_u$ , %) от значений скорости газового потока на входе в адсорбер  $v_g^{\text{in}}$ , давления исходной смеси  $P_w$ , диаметра частиц адсорбента  $d_{gr}$  после осуществления заданного  $n_z$  количества циклов адсорбция–десорбция. Измерение массы адсорбента до и после загрузки в адсорбер производили на аналитических весах. Количество разрушенного адсорбента дополнительно определялось с помощью просеивания на ситах с размером ячеек 0,5 и 2 мм. Полученные результаты для 5000 циклов адсорбция–десорбция длительностью 10 с представлены на рис. 2.8.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что критической является скорость газового потока  $v_g^{\text{in}} = 0,3$  м/с. Анализ литературных источников, показал, что используемые в задачах оптимизации значения критической скорости  $v_g^+$  входящего в адсорбер газового



**Рис. 2.8. Зависимость степени разрушения адсорбента NaX,  $\Delta_u$  (масс. %) от скорости газового потока  $v_g^{\text{in}}$  при:**

$a - P_w = 3 \cdot 10^5$  Па;  $\bar{b} - P_w = 5 \cdot 10^5$  Па;  $1 - d_{gr} = 1,6 \dots 2,5$  мм;  $2 - d_{gr} = 3 \dots 5$  мм

потока составляют  $v_g^+ = 0,12$  м/с [241 – 243] и  $v_g^+ = 0,2$  м/с [244], причем в работе [36] предлагается определять кусочно-постоянный профиль степени открытия клапана во времени в целях ограничения скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа результатов работ ведущих исследователей предлагается в качестве критической скорости  $v_g^+$  газового потока в «лобовом» слое адсорбента выбирать значение  $v_g^+ = 0,22$  м/с и использовать это значение в качестве максимально допустимой величины скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента при постановке и решении задач оптимального проектирования установок КБА в главе 3.

### **2.3. ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЦИКЛИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ**

Наличие «крутых» адсорбционных фронтов в слое адсорбента и нелинейность системы дифференциальных уравнений математической модели процесса адсорбционного разделения газовых смесей (2.1) – (2.15) затрудняет получение ее единственного решения вследствие возможной неустойчивости прямой задачи. Исторически для решения дифференциальных уравнений с частными производными разработаны приближенные аналитические методы: разделения переменных, интегральных преобразований (методы Лапласа, Фурье, Ханкеля и др.), функций Грина, вариационный и др. Во всех этих методах исследуемая прямая задача преобразуется в некоторую другую (также достаточно трудоемкую) задачу, решение которой используется для построения приближенного решения исходной задачи.

Численные методы базируются на теории разностных схем или конечных элементов, сводящей дифференциальную задачу к системе алгебраических/конечных разностных схем (явных и неявных), оказывающихся различными для разных видов уравнений с частными производными и даже для разных постановок задач; далее разрабатывается алгоритм решения прямой задачи с использованием явной или неявной разностной схемы и создается программная реализация алгоритма. Далеко не все эти алгоритмы обеспечивают абсолютную устойчивость решения разностной задачи; так, в частности, многие явные разностные схемы оказываются условно устойчивыми только при определенных параметрах разностной сетки. Неявные разностные схемы, применяемые для решения «жестких» уравнений, оказываются абсолютно устойчивыми, но одновременно и более трудоемкими.

Одним из эффективных методов решения уравнений модели КБА является метод прямых, реализующий двухэтапную процедуру [200]. На первом этапе система уравнений в частных производных по пространственной координате с помощью алгебраических/конечных разностных схем преобразуется в систему обыкновенных дифференциальных уравнений вдоль заданного семейства прямых с начальными и граничными условиями (табл. 2.1). Полученная таким образом система обыкновенных дифференциальных уравнений может быть решена методом Рунге–Кутты четвертого порядка с автоматическим выбором шага. Метод прямых обладает приемлемыми для практики точностью и скоростью сходимости, что делает его наиболее предпочтительным при решении уравнений математической модели (2.1) – (2.15) с начальными и граничными условиями (табл. 2.1).

Во избежание получения неустойчивых конечно-разностных схем, приводящих к возникновению в адсорбционных профилях возмущений (осцилляций), предложены ряд способов построения высокоэффективных конечно-разностных схем. В частности, в работе [20] предложено построение конечно-разностной схемы, основанной на теории вейвлетов. В работе [109] предложено использовать формулу обратного дифференцирования (Backward Differentiation Formula, BDF) для аппроксимации системы дифференциальных уравнений математической модели извлечения водорода из газовой смеси по способу КБА; в работе [21] использован метод дифференциальных квадратур (Differential Quadrature Method) для решения системы дифференциальных уравнений ММ обогащения воздуха кислородом по способу VPSA; в работе [29] предложен оригинальный численно-аналитический метод построения расчетных сеток и выбора центров радиально-базисных функций, способный адаптироваться к свойствам решаемой краевой задачи и отличающийся высокой технологичностью и низкими вычислительными затратами. В пакете прикладных программ COMSOL Multiphysics на особо опасных участках в конечно-разностной аппроксимации используется коэффициент сгущения сетки [245].

Одним из эффективных подходов к получению устойчивых алгебраических разностных схем аппроксимации являются ограничители потока (flux limiters), позволяющие практически полностью исключить возмущения в получаемых адсорбционных профилях [200]. Наиболее часто используются следующие ограничители потоков: *superbee*, *Van Leer*, *minmod* [200]. Ограничитель потока представляет собой функцию, которая добавляется к каждой производной по времени, входящей в систему обыкновенных дифференциальных уравнений, полученных в результате аппроксимации исходной системы (2.1) – (2.15) по пространственной координате вдоль семейства прямых. При резких

изменениях градиента или нулевом градиенте решения дифференциального уравнения функция ограничителя потока тождественно равна нулю и аппроксимация выполняется разностной схемой с низким разрешением; в случае негладкого решения функция ограничителя потока тождественно равна единице и аппроксимация выполняется схемой высокого разрешения.

Большинство авторов используют метод прямых для решения дифференциальных уравнений математической модели процесса адсорбционного разделения газовых смесей в программной среде MatLab. Полученную в ходе аппроксимации систему обыкновенных дифференциальных уравнений решают с использованием солверов ode15s [34] или ode23tb [33], предназначенных для решения жестких дифференциальных уравнений с добавкой к производным функций ограничителей потока. В частности, в работе [12] для решения уравнений ММ процессов разделения газовых смесей по способу КБА использовали версию функции ограничителя потока Ван Леера с изменениями, обеспечивающими непрерывность первых производных этой функции. В работе [6] для решения уравнений математической модели динамики процесса обогащения воздуха кислородом, осуществляемого в медицинском концентраторе кислорода по способу VPSA, также применяли метод прямых, а полученную систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали с использованием солвера DASOLV в пакете прикладных программ gPROMS; аналогичный подход использован в работах [246, 247] для математического моделирования технологического процесса разделения синтез-газа и извлечения водорода по способу КБА.

Высокая эффективность (отсутствие возмущений в адсорбционных и температурных профилях, высокое быстродействие при выводе установки КБА на режим стационарного периодического процесса) при решении уравнений математической модели циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей достигалась при использовании солверов программных продуктов Aspen Adsorption, Comsol Multiphysics, Ansys Fluent, предназначенных для решения задач математической физики. В частности, для моделирования многоадсорберных установок PSA и VPSA при извлечении водорода, азота и кислорода из многокомпонентных газовых смесей в работах [15, 215, 248, 249] использовался Comsol Multiphysics; в работах [5, 7, 26, 209, 250, 251, 252] – Aspen Adsorption.

В последние годы перспективным направлением исследований процессов массо- и теплопереноса в технологическом процессе разделения газовых смесей по способу КБА являются методы вычислительной гидродинамики (CFD-моделирование). Развитие методов CFD-

моделирования обусловлено относительной доступностью высокопроизводительных компьютеров, а также специализированных программных продуктов для CFD-моделирования, таких как COMSOL Multi-physics и ANSYS Fluent.

С применением методов вычислительной гидродинамики и программного обеспечения CFD-моделирования возможно применение 2D- и даже 3D-математических моделей, с использованием которых можно решать задачи, недоступные при использовании 1D-моделей, а именно [116, 118 – 120, 238, 253, 254]:

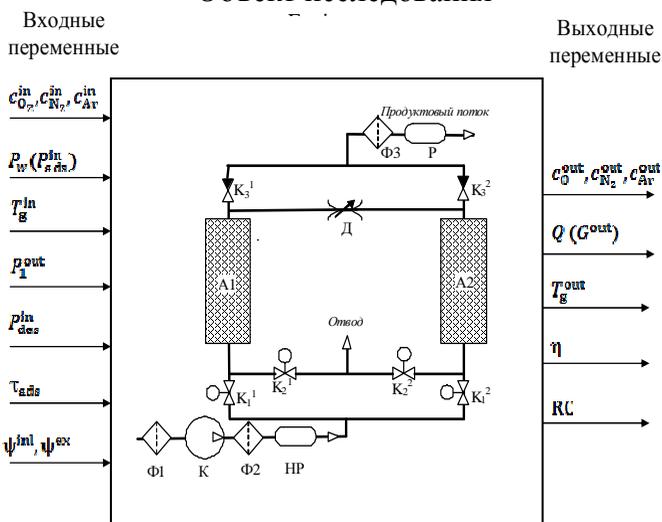
- компьютерное моделирование процессов разделения газовых смесей в адсорберах с радиальным или спиральным направлениями газового потока с учетом неравномерности его распределения в пористой среде адсорбента, застойных зон и адекватной оценки снижения динамической емкости адсорбента;

- моделирование процессов в адсорберах, заполненных адсорбентами со сложной формой гранул (черенки, таблетки) или при использовании композитных сорбционно-активных материалов (КСАМ).

Анализ циклического процесса и установки разделения газовых смесей по способу короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) предусматривает определение входных (независимых) и выходных (зависимых) переменных объекта, режимных (управляющих) переменных и неопределенных параметров (возмущающих воздействий) [255]. К входным относятся переменные, которые присутствуют в питании установки КБА (нагрузка по сырью, энергии и т.п.) (рис. 2.9). Входные переменные включают в себя управляющие (которые могут целенаправленно изменяться) переменные и возмущающие воздействия, изменяющиеся случайным образом. Выходные переменные характеризуют состояние объекта исследования и зависят от входных режимных (управляющих) переменных и возмущающих воздействий (рис. 2.9).

Таким образом, для технологического процесса и установки разделения атмосферного воздуха и концентрирования кислорода по способу КБА входными переменными для установки КБА обогащения воздуха кислородом являются: состав  $c^{\text{in}} = (c_{\text{O}_2}^{\text{in}}, c_{\text{N}_2}^{\text{in}}, c_{\text{Ar}}^{\text{in}})$  и температура  $T_g^{\text{in}}$  исходной газовой смеси; давление  $P_w$  на выходе компрессора или  $P_{\text{ads}}^{\text{in}}$  на входе в адсорбер; давление  $P_1^{\text{out}}$  на отводном выходе установки; длительность  $\tau_{\text{ads}}$  стадии адсорбции; программы изменения во времени  $\psi^{\text{inl}}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]$ ,  $\psi^{\text{ex}}(\tau)$ ,  $\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_c]$ , степени открытия впускных и выпускных клапанов установки, здесь  $\tau_c$  – длительность цикла адсорбция–десорбция [255].

## Объект исследования



**Рис. 2.9.** Результаты анализа циклического адсорбционного процесса и установки разделения газовых смесей

Выходными переменными для технологического процесса и установки адсорбционного извлечения кислорода из атмосферного воздуха являются: состав  $c^{\text{out}} = \{c_{\text{O}_2}^{\text{out}}, c_{\text{N}_2}^{\text{out}}, c_{\text{Ar}}^{\text{out}}\}$  продуктового газа; производительность  $Q$  установки или расход  $G^{\text{out}}$  продуктового газа с заданной чистотой 40...90 об. % и выше; температура  $T_g^{\text{out}}$  продуктового газа; степень извлечения  $\eta$  кислорода; приведенные затраты  $RC$  на производство или прибыль от производства обогащенного кислородом воздуха.

Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию свойств и режимов процесса обогащения воздуха кислородом по способу КБА представлены в табл. 2.2.

Результаты исследования влияния режимных переменных (продолжительности стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}$  и давления  $P_w$ , создаваемого компрессором (или давления на стадии адсорбции  $P_{\text{ads}}^{\text{in}}$ ), при различных значениях неопределенных параметров (концентрации компонентов  $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$ ,  $c_{\text{N}_2}^{\text{in}}$  и температуры  $T_g^{\text{in}}$  атмосферного воздуха) на степень извлечения, чистоту продуктового кислорода, производительность установки КБА и приведенные затраты  $RC$  на производство кислорода представлены на рис. 2.10, 2.11.

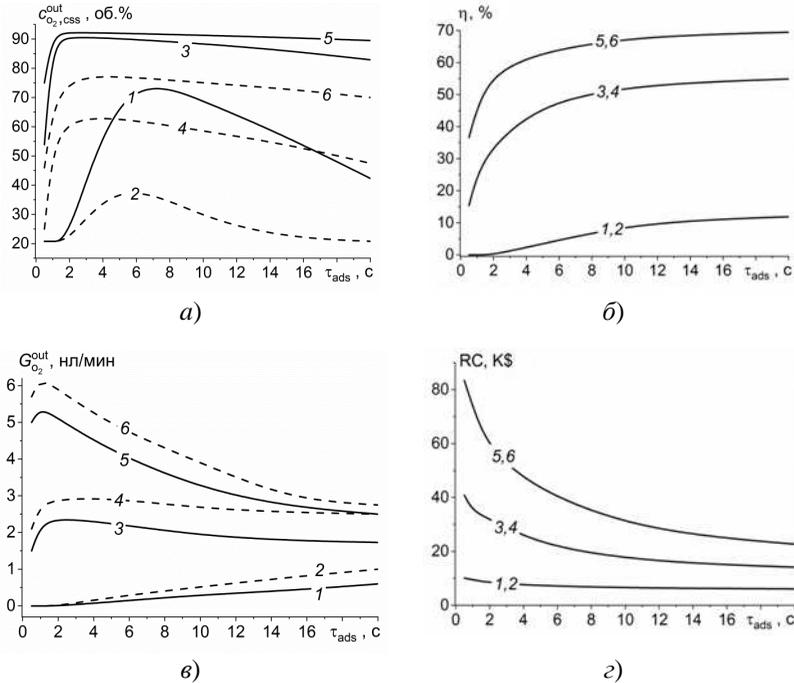
## 2.2. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов

Исходные данные	Значения
NaX	
<i>Характеристики адсорбента</i>	
Плотность адсорбента, кг/м <sup>3</sup>	$\rho_a = 2140$
Коэффициент пористости, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	$\varepsilon = 0,39$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	$\lambda_a = 0,139$
Коэффициент сферичности частиц	$\zeta = 1$
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	$c_{pa} = 830$
<i>Характеристики газовой смеси</i>	
Удельная теплоемкость, Дж/(моль·К)	$c_{pg} = 1000$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	$\lambda_g = 0,0259$
Скрытая теплота парообразования, Дж/моль	$\chi_1 = 6824,5;$ $\chi_2 = 5581;$ $\chi_3 = 5694$
Динамическая вязкость $\mu_g \times 10^5$ Па·с	1,81
Диффузионные объемы, отн. ед.	$v_1 = 16,6;$ $v_2 = 17,9;$ $v_3 = 16,1$
<i>Конструктивные и режимные параметры</i>	
Внутренний диаметр обечайки адсорбера, м	$D_A^{\text{int}} = 0,05$
Высота слоя адсорбента, м	$L = 0,5$
Коэффициент обратного потока	$\theta = 1,7$
Давление на стадии десорбции, 10 <sup>5</sup> Па	$P_1^{\text{out}} = 1$
Диаметр гранулы адсорбента, мм	$D_{gr} = 2$
Пропускная способность $K_v$ , впускных и выпускных клапанов, л/мин	$K_v = 5$

Варьируемые переменные	Диапазон варьирования
Концентрация компонентов, об. %: $c_{O_2}^{in}$ $c_{N_2}^{in}$ $c_{Ar}^{in}$	$c_{O_2}^{in} = 19...21$ $c_{N_2}^{in} = 78...80$ $c_{Ar}^{in} = 1$
Температура $T_g^{in}$ исходной газовой смеси, К	$T_g^{in} = 273...323$
Давление $P_w \times 10^{-5}$ , Па на выходе компрессора	2...6
Длительность $\tau_{ads}$ стадии адсорбции, с	$\tau_{ads} = 1...50$

Из анализа графиков на рис. 2.10, *a* следует, что увеличение температуры на входе в установку от 293 до 323 К приводит к уменьшению концентрации продуктового кислорода  $c_{O_2, css}^{out}$  в режиме стационарного периодического процесса в среднем на ~25...27 об. % при давлении  $P_w = 4 \times 10^5$  Па и на ~15...20 об. % при давлении  $P_w = 6 \times 10^5$  Па; при этом несколько повышается производительность установки КБА (рис. 2.10, *в*). Более значительно (на 30...37 об. %) концентрация  $c_{O_2, css}^{out}$  снижается при  $P_w = 2 \times 10^5$  Па, что объясняется уменьшением равновесной концентрации  $a_{N_2}^*$  азота в адсорбенте. Отметим, что изменение температуры  $T_g^{in}$  практически не оказывает существенного влияния на степень извлечения  $\eta$  кислорода и приведенные затраты  $RC$  на его производство (кривые 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 при  $T_g^{in} = 293$  К и  $T_g^{in} = 323$  К на рис. 2.10, *б*, *з*).

Анализ графиков на рис. 2.10 позволяют определить диапазоны изменения режимных переменных, при которых обеспечиваются наиболее эффективные режимы функционирования установки КБА при разделении атмосферного воздуха. Так, длительность стадии адсорбции  $\tau_{ads}$  в режиме стационарного периодического процесса должна находиться в диапазоне  $\tau_{ads} \in [6,0...9,5]$  с (кривая 1, рис. 2.10, *a*); в указанном диапазоне при  $\tau_{ads} = 9,5$  с достигаются максимальная степень извлечения  $\eta = 8,8\%$  кислорода (кривая 1, рис. 2.10, *б*) и мини-



**Рис. 2.10.** Зависимость концентрации  $C_{O_2,css}^{out}$  продуктового кислорода (а),

степени его извлечения  $\eta$  (б), производительности  $G_{O_2}^{out}$  установки

КБА (в), приведенных затрат  $RC$  (з) от длительности стадии адсорбции  $\tau_{ads}$  при:

$T_g^{in} = 293$  К (кривые 1, 3, 5);  $T_g^{in} = 323$  К (кривые 2, 4, 6);

$P_w = 2 \times 10^5$  Па (кривые 1, 2);  $P_w = 4 \times 10^5$  Па (кривые 3, 4);

$P_w = 6 \times 10^5$  Па (кривые 5, 6)

мальные приведенные затраты  $RC = 9,1$  \$ (кривая 1, рис. 2.10, з). При этом производительность установки КБА достигается на уровне 0,3 нл/мин (кривая 1, рис. 2.10, в). Изменение температуры до  $T_g^{in} = 323$  К не позволяет достичь заданной чистоты 70 об. % кислорода (кривая 2, рис. 2.9, а), необходимо повышение давления  $P_w$  на выходе компрессора. Так, при  $P_w = 4 \times 10^5$  Па и  $T_g^{in} = 293$  К заданная чистота 70 об. % кислорода достигается (кривая 3, рис. 2.10, а), а производительность установки составляет 2,9 нл/мин (кривая 3, рис. 2.10, в). При  $P_w =$

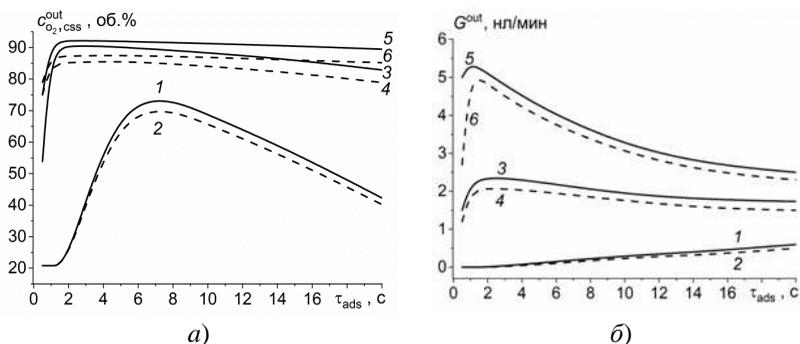
$= 6 \times 10^5$  Па заданное значение чистоты 70 об. % кислорода обеспечивается как при  $T_g^{\text{in}} = 293$  К (кривая 5, рис. 2.10, а), так и при  $T_g^{\text{in}} = 323$  К (кривая б, рис. 2.10, а).

Из анализа графиков на рис. 2.10, а следует, что достижение заданного значения концентрации 90 об. % кислорода при  $T_g^{\text{in}} = 293$  К возможно только при  $P_w = 6 \times 10^5$  Па (кривая 5, рис. 2.10, а), а при температуре  $T_g^{\text{in}} = 323$  К извлечение кислорода с концентрацией 90 об. % не представляется возможным в заданных диапазонах варьирования режимных переменных.

Анализ графиков на рис. 2.10, б и в позволяет выявить противоречие между изменениями степени извлечения  $\eta$  кислорода и приведенными затратами  $RC$  на производство кислорода. Так, например, концентрация продуктового кислорода  $c_{\text{O}_2, \text{css}}^{\text{out}} = 85$  об. % и производительность установки КБА  $G^{\text{out}} = 2$  нл/мин при  $T_g^{\text{in}} = 293$  К могут быть достигнуты как при  $P_w = 6 \times 10^5$  Па (кривые 5, рис. 2.10, а, в), так и при  $P_w = 4 \times 10^5$  Па (кривые 3, рис. 2.10, а, в). Увеличение давления  $P_w$  на стадии адсорбции от  $4 \times 10^5$  до  $6 \times 10^5$  Па приводит к увеличению степени извлечения  $\eta$  от  $\sim 55$  до  $\sim 70\%$ , однако одновременно увеличиваются и приведенные затраты  $RC$  за счет возрастания затрат на электроэнергию для компрессорного оборудования установки КБА от  $\sim 17$  до  $\sim 24$  К\$. Окончательный выбор должен определяться в каждом случае индивидуально. Например, для обогащения воздуха кислородом по способу КБА атмосферный воздух как исходное сырье не имеет стоимости. В этом случае целесообразно пойти на снижение приведенных затрат  $RC$ , пусть и при некотором уменьшении степени извлечения.

Характер зависимости технологических и экономических критериев от концентрации  $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$  аналогичен полученным ранее; анализ зависимостей на рис. 2.11, а, б показывает, что при уменьшении концентрации кислорода  $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$  в исходной газовой смеси от 21 об. % (кривые 1, 3, 5) до 19 об. % (кривые 2, 4, б) концентрация продуктового кислорода  $c_{\text{O}_2, \text{css}}^{\text{out}}$  на выходе установки уменьшается на 4...6 об. %.

Изменение концентрации  $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$  в исследуемом диапазоне не оказывает существенного влияния на степень извлечения  $\eta$  кислорода и приведенные затраты  $RC$  (на рис. 2.11 не показаны). Изменение давления на стадии адсорбции  $P_w$  от  $4 \cdot 10^5$  до  $6 \cdot 10^5$  Па приводит к повышению кон-



**Рис. 2.11. Зависимость концентрации продуктового кислорода (а), производительности установки КБА (б) от  $\tau_{ads}$  при:**

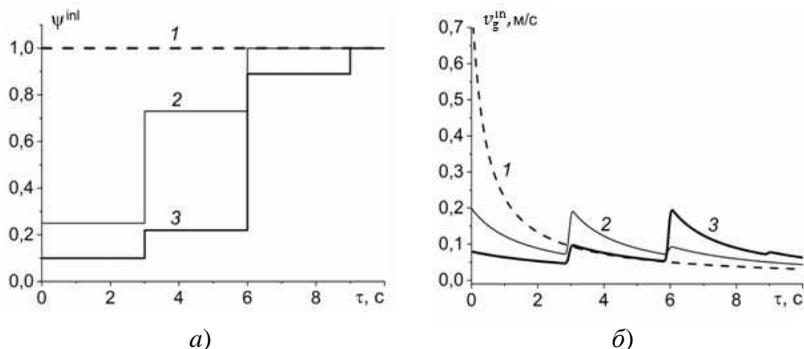
$$c_{O_2}^{in} = 21 \text{ об. \% (кривые 1, 3, 5); } c_{O_2}^{in} = 19 \text{ об. \% (кривые 2, 4, б);}$$

$$P_w = 2 \times 10^5 \text{ Па (кривые 1, 2); } P_w = 4 \times 10^5 \text{ Па (кривые 3, 4);}$$

$$P_w = 6 \times 10^5 \text{ Па (кривые 5, б)}$$

центрации продуктового кислорода  $c_{O_2,css}^{out}$  на  $\sim 4 \dots 5$  об. % (рис. 2.11, а), при этом несколько увеличивается производительность установки  $G^{out}$  (рис. 2.11, б) за счет уменьшения доли потока, отбираемой на регенерацию адсорбента. Соответственно, степень извлечения кислорода повышается на 15...20%, а приведенные затраты на его производство – на 25...30% (на рис. 2.11 не показано). В целом можно отметить существенно меньшее влияние  $c_{O_2}^{in}$  по сравнению с температурой газовоздушного потока в питании установки КБА на технико-экономические показатели ее функционирования (рис. 2.10, 2.11).

Еще одним важным (с точки зрения ресурсосбережения гранулированного адсорбента) управляющим ресурсом установки КБА является программа изменения во времени степени открытия впускных (выпускных) управляющих клапанов. При скачкообразном полном открытии впускного/выпускного клапана (кривая 1, рис. 2.12, а) скорость газового потока в «лобовом» слое адсорбента (кривая 1, рис. 2.12, б) может превышать некоторую критическую скорость  $v_g^+$  (в нашем случае  $v_g^+ = 0,22$  м/с), при достижении которой на гранулы действуют боковые силы Кармана, вызывающие осцилирующие смещения гранул относительно друг друга [256]. Этот деструктивный эффект с большой вероятностью проявляется при смене стадий, когда возникают большие градиенты давления; поэтому важно регулировать скорости газо-



**Рис. 2.12. Программа изменения во времени степени открытия впускных клапанов (а) и динамика изменения скорости газового потока (б) в «лобовом» слое адсорбента на стадии адсорбции:**

*1* – скачкообразное открытие; *2, 3* – ступенчатое открытие

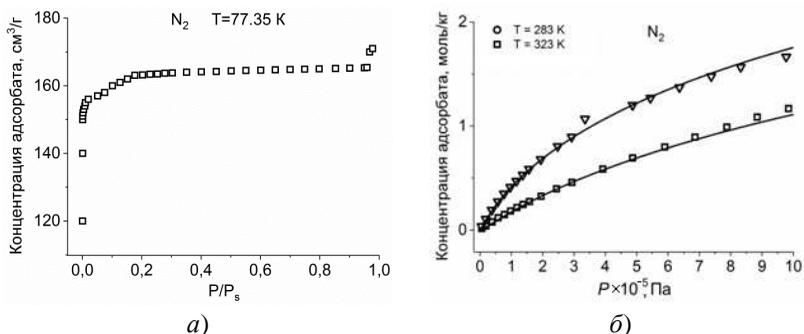
вых потоков в переходных периодах процесса. Такое регулирование можно обеспечить с помощью программы ступенчатого (осторожного) открытия впускных (выпускных) управляющих клапанов, при этом количество и шаг ступеней до полного открытия могут быть различными. На рисунке 2.12, *а* (кривые *2, 3*) представлены два варианта программ ступенчатого открытия впускных клапанов, которые не допускают наступления критической скорости  $v_g^+ = 0,22$  м/с и предохраняют адсорбент от истирания.

Анализ графиков на рис. 2.12, *а* (программы *2, 3*) показывает, что при реализации программы *2* ступенчатого открытия впускного клапана достигается более высокая скорость газового потока в «лобовом» слое адсорбента по сравнению с программой *3* (кривые *2, 3*, рис. 2.12, *б*). Таким образом, при предохранении гранул адсорбента от истирания должна быть определена такая программа ступенчатого («осторожного») открытия впускных и выпускных клапанов, при которой скорость в «лобовом» слое адсорбента не должна превышать  $v_g^+ = 0,22$  м/с. Поиск такой программы ступенчатого открытия клапанов должен быть предусмотрен при постановке задач оптимизации режимов функционирования и оптимального проектирования установок КБА; при этом программы ступенчатого открытия клапанов должны входить в состав поисковых переменных оптимизационной задачи наряду с другими режимными переменными и конструктивными параметрами.

#### 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ, ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ АДЕКВАТНОСТИ ММ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

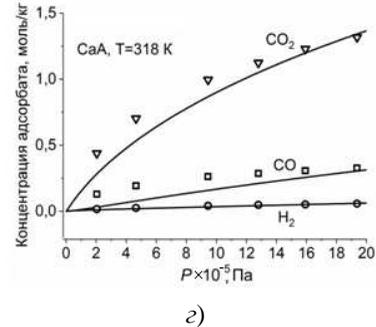
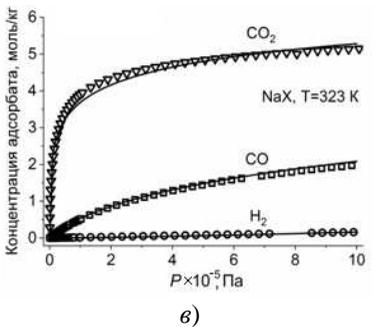
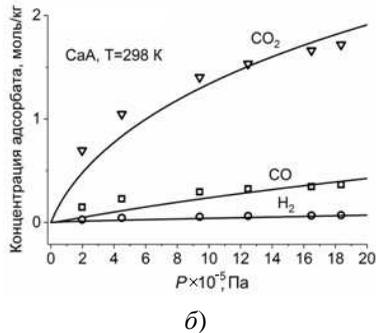
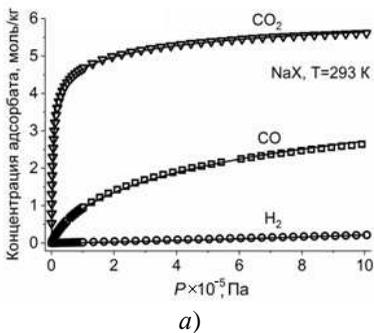
Разделение синтез-газа и получение водорода осуществляется с использованием цеолитовых адсорбентов NaX и CaA. В центре коллективного пользования научным оборудованием «Получение и применение полифункциональных наноматериалов» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» были получены изотермы адсорбции азота цеолитами NaX (рис. 2.4) и CaA (фракция гранул с эквивалентными диаметрами гранул  $d_{gr} \in [1,6...2,5]$  мм) (рис. 2.13) статическим методом на анализаторе *Autosorb IQ* в диапазоне давлений  $P/P_s = 0...1$  при 77,35 К. Далее [54] определяли для адсорбента CaA: предельный адсорбционный объем  $W_0 = 0,241$  см<sup>3</sup>/г; параметр  $B = 3,49 \times 10^{-6}$  1/К<sup>2</sup>, отражающий преобладающий размер микропор в адсорбенте, и характеристическую энергию адсорбции  $E = 10\ 240$  Дж/моль.

По уравнению изотермы Дубинина–Астахова при  $n = 2$  и рассчитанным значениям коэффициентов  $W_0$ ,  $B$ ,  $E$  строили изотермы адсорбции азота на цеолите CaA при температурах 283, 323 К и давлениях  $(0...10) \times 10^5$  Па (рис. 2.13, б). На цеолите NaX были построены изотермы адсорбции диоксида углерода, монооксида углерода и водорода при температурах 293, 323 К, на цеолите CaA – при температурах 298, 318 К и давлениях  $(0...20) \times 10^5$  Па (рис. 2.14).



**Рис. 2.13. Изотермы адсорбции азота цеолитом CaA (фракция частиц 1,6...2,5 мм):**

*a* – полная при  $T = 77,35$  К; *б* – при  $T = 283, 323$  К;  
 точки – эксперимент; линии – расчет по уравнению Дубинина–Астахова



**Рис. 2.14.** Изотермы адсорбции водорода, диоксида углерода и монооксида углерода на адсорбентах NaX (а, в) [257]; CaA (б, г) в газовой смеси  $H_2/CO_2/CO/CH_4 = 78/14/4/4$  об. % [258]: точки – эксперимент; линии – расчет по уравнению Дубинина–Астахова

Рассчитанные по уравнению Дубинина–Астахова изотермы адсорбции оксида и диоксида углерода были сопоставлены с экспериментальными кривыми аналогичных изотерм при тех же температурах и давлениях, полученных в работах [257 – 260]. При этом в уравнении Дубинина–Астахова использовались следующие значения коэффициентов аффинности  $\sigma$ , уточненные по результатам сопоставления изотерм соответствующего газа с модельным (азотом, для которого  $\sigma_{N_2} = 1$ ): при  $n = 2$  для NaX:  $\sigma_{CO_2} = 2,2$ ,  $\sigma_{CO} = 1,05$ ; для CaA:  $\sigma_{CO_2} = 1,08$ ,  $\sigma_{CO} = 0,97$ ; методом подбора в соответствии с работой [261] при  $n = 1$  для NaX  $\sigma_{H_2} = 0,15$ ; при  $n = 0,5$  для CaA  $\sigma_{H_2} = 0,023$ .

Сравнительный анализ рассогласования расчетных по уравнению изотерм Дубинина–Астахова с экспериментально полученными изотермами адсорбции показывает, что максимальное рассогласование

составляет по водороду ~4,26%; по диоксиду углерода – ~2,73% и по оксиду углерода – ~2,12%. Как следует из анализа, вполне удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных позволяет использовать уравнение изотермы Дубинина–Астахова с найденными параметрами для расчета процесса адсорбционного разделения синтез-газа на основе теории объемного заполнения микропор в рабочем диапазоне температур и давлений.

Для расчета процесса адсорбционного разделения газовых смесей, протекающего в смешанно-диффузионной области, необходимы данные по коэффициентам массоотдачи и массопроводности компонентов  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  адсорбтива в пористой среде адсорбентов NaX, CaA.

В работах [262, 263] приведены экспериментальные кривые изменения концентрации продуктового водорода  $c_{H_2,css}^{out}$ , об. %, в зависимости от температуры (в диапазоне 303...343 К), давления (в диапазоне  $(4...16) \times 10^5$  Па) и расхода исходной смеси (в диапазоне 4,5...9,1 мл/мин), которые были использованы для определения кинетических коэффициентов массопереноса адсорбтива в пористой среде адсорбента согласно приведенной выше методике [239]. Задача поиска коэффициентов  $\beta_{mt}$  и  $\beta_{kin}$  формулировалась аналогично описанной ранее в п. 2.2 для процесса обогащения воздуха кислородом.

Выборку коэффициентов массоотдачи  $\beta_{mt}$ , полученных в результате обработки экспериментальных кривых в первом периоде, составили: при  $P_{ads}^{in} = 10 \times 10^5$  Па,  $G^{in} = 4,5$  мл/мин,  $T_g^{in} = 303$  К –  $\beta_{mt} = 0,131$  1/с; при  $G^{in} = 4,5$  мл/мин,  $T_g^{in} = 323$  К –  $\beta_{mt} = 0,145$  1/с; при  $G^{in} = 4,5$  мл/мин,  $T_g^{in} = 343$  К –  $\beta_{mt} = 0,159$  1/с; при  $G^{in} = 6,8$  мл/мин,  $T_g^{in} = 303$  К –  $\beta_{mt} = 0,248$  1/с; при  $G^{in} = 6,8$  мл/мин,  $T_g^{in} = 323$  К –  $\beta_{mt} = 0,274$  1/с; при  $G^{in} = 6,8$  мл/мин,  $T_g^{in} = 343$  К –  $\beta_{mt} = 0,301$  1/с; при  $G^{in} = 9,1$  мл/мин,  $T_g^{in} = 303$  К –  $\beta_{mt} = 0,389$  1/с; при  $G^{in} = 9,1$  мл/мин,  $T_g^{in} = 323$  К –  $\beta_{mt} = 0,430$  1/с; при  $G^{in} = 9,1$  мл/мин,  $T_g^{in} = 343$  К –  $\beta_{mt} = 0,473$  1/с. Рассчитанные значения коэффициентов массоотдачи вполне согласуются по их порядку со значениями коэффициентов массотдачи, приведенных в работах [5, 26, 249].

В результате решения экстремальной задачи

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

при ограничениях:  $0,001 < A < 200$ ;  $0,1 < n < 5$ ;  $0,1 < m < 5$  определены усредненные значения коэффициентов критериальных уравнений, позволяющих рассчитывать в первом приближении коэффициенты внешней массоотдачи для водорода, диоксида углерода, монооксида углерода:

$$Sh_{H_2} = 0,0165Re^{0,6}Sc^{0,1}, \quad Sh_{CO_2} = 0,0351Re^{1,57}Sc^{0,26},$$

$$Sh_{CO} = 0,0334Re^{1,57}Sc^{0,26}.$$

При определении концентрационной зависимости коэффициента массопроводности  $\beta_{kin}(\bar{a})$  из кривой кинетики с использованием описанного выше алгоритма для заданных условий осуществления процесса адсорбции ( $T_{ads}^{in} = 303$  К,  $P_{ads}^{in} = 10 \times 10^5$  Па,  $G^{in} = 9,1$  нл/мин) [263] были определены зависимости  $\beta_{kin}^*(\bar{a})$  для водорода, диоксида углерода, монооксида углерода:

$$\beta_{kin, H_2}^*(\bar{a}) = 3,175 \times 10^{-5} \bar{a} + 0,009;$$

$$\beta_{kin, CO_2}^*(\bar{a}) = 4,057 \times 10^{-4} \bar{a} + 0,096;$$

$$\beta_{kin, CO}^*(\bar{a}) = 4,225 \times 10^{-4} \bar{a} + 0,092.$$

Проверка адекватности математической модели с найденными коэффициентами массоотдачи и массопроводности адсорбтива в по-

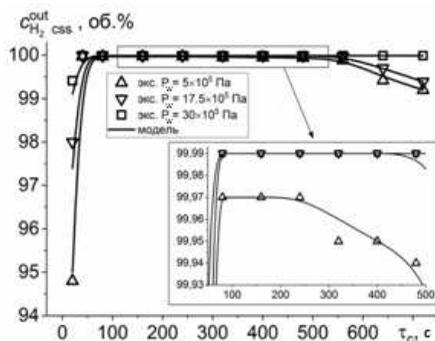


Рис. 2.15. Зависимости концентрации  $c_{H_2, css}^{out}$  продуктового водорода

от продолжительности цикла  $\tau_c$  в установке КБА  
с гранулированным цеолитовым адсорбентом NaX:

$\Delta$ ,  $\square$  – эксперимент; ———— – расчет по модели

ристой среде адсорбента осуществлялась по экспериментальным зависимостям изменения концентрации водорода на выходе установки КБА в режиме стационарного периодического процесса от продолжительности цикла  $\tau_c$  при давлениях  $P_w = (5; 17,5; 30) \times 10^5$  Па, температуре  $T_g^{\text{in}} = 298$  К,  $d_{gr} = 1,5$  мм,  $L = 0,1$  м,  $D_A^{\text{int}} = 0,1$  м (рис. 2.15) [263].

Среднеквадратическая  $\delta_{\text{мм}}$  ошибка рассогласования экспериментальных и расчетных данных для процесса газоразделения синтез-газа –  $\delta_{\text{мм}} = 4,95\%$ , что позволяет использовать математическую модель с определенными параметрами для технологического расчета, оптимизации циклических режимов и проектирования установок КБА для разделения синтез-газа и выделения (концентрирования) водорода.

## 2.5. ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЦИКЛИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Проведем анализ параметров, влияющих на исследуемый технологический процесс адсорбционного разделения водородсодержащей газовой смеси и выделения водорода, и установим его входные и выходные переменные, режимные (управляющие) переменные и неопределенные параметры (возмущающие воздействия).

К входным переменным исследуемого технологического процесса и установки адсорбционного разделения водородсодержащей газовой смеси и извлечения водорода следует отнести:

- состав исходной водородсодержащей газовой смеси  $c^{\text{in}} = \{c_{\text{H}_2}^{\text{in}}, c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}, c_{\text{CO}}^{\text{in}}\}$ ;
- температуру  $T_g^{\text{in}}$  газовой смеси на входе в адсорбер;
- расход  $G^{\text{in}}$  исходной газовой смеси в питание установки;
- длительность  $\tau_{\text{ads}}$  стадии адсорбции;
- давление  $P_1^{\text{out}}$  на отводном выходе установки;
- программы  $\psi^{\text{inl}}(\tau)$ ,  $0 \leq \tau \leq \tau_{\text{ads}}$ ;  $\psi^{\text{ex}}(\tau)$ ,  $\tau_{\text{ads}} < \tau \leq \tau_c$  изменения во времени степени открытия впускных и выпускных клапанов установки КБА;
- коэффициент  $\theta$  обратного потока газовой смеси, обогащенной водородом, на регенерацию адсорбента.

Выходными переменными для исследуемого технологического процесса и установки адсорбционного разделения водородсодержащей газовой смеси и извлечения водорода являются: состав  $c^{\text{out}} = \{c_{\text{H}_2}^{\text{out}}, c_{\text{CO}_2}^{\text{out}}, c_{\text{CO}}^{\text{out}}\}$  и температура  $T_g^{\text{out}}$  продуктового водорода;

производительность  $G^{\text{out}}$  установки КБА; степень извлечения  $\eta$  водорода; приведенные затраты  $RC$  на производство водорода.

К неопределенным параметрам здесь следует отнести состав  $c^{\text{in}} = \{c_{\text{H}_2}^{\text{in}}, c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}, c_{\text{CO}}^{\text{in}}\}$  и температуру  $T_g^{\text{in}}$  исходной газовой смеси в питании установки КБА.

Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию свойств и режимов технологического процесса обогащения газовой смеси водородом по способу короткоциклового безнагревной адсорбции представлены в табл. 2.3.

### 2.3. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов процесса обогащения газовой смеси водородом

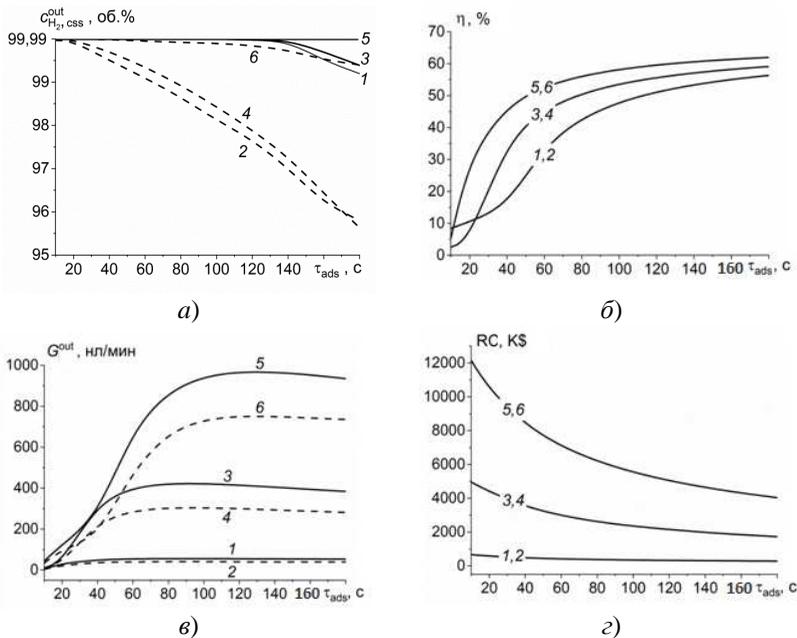
Исходные данные	Значения	
	NaX	CaA
<i>Характеристики адсорбента</i>		
Предельный адсорбционный объем $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,262	0,241
Параметр $B \times 10^6$ уравнения Дубинина–Астахова, 1/К <sup>2</sup>	2,2	3,49
Плотность адсорбента $\rho_a$ , кг/м <sup>3</sup>	2140	1160
Коэффициент пористости $\epsilon$ , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	0,39	0,357
Коэффициент теплопроводности $\lambda_a$ , Вт/(м·К)	0,139	0,3
Коэффициент сферичности частиц $\zeta$	1	1
Удельная теплоемкость $c_{pa}$ , Дж/(кг·К)	830	920
<i>Характеристики газовой смеси</i>		
Удельная теплоемкость $c_{pg}$ , Дж/(моль·К)	9972	
Коэффициент теплопроводности $\lambda_g$ , Вт/(м·К)	0,129	
Скрытая теплота парообразования, Дж/моль	$\chi_1 = 904,4$ ; $\chi_2 = 17\,165,9$ ; $\chi_3 = 6045,8$	
Динамическая вязкость $\mu_g \times 10^5$ , Па·с	1,069	

Продолжение табл. 2.3

Исходные данные	Значения
Диффузионные объемы, отн. ед.	$v_1 = 7,07;$ $v_2 = 26,9;$ $v_3 = 18,9$
<i>Конструктивные и режимные параметры</i>	
Внутренний диаметр обечайки адсорбера $D_A^{\text{int}}$ , м	0,15
Высота $L$ слоя адсорбента, м	0,9
Диаметр $d_{gr}$ гранулы адсорбента, мм	2,0
Пропускная способность впускных и выпускных клапанов $K_v$ , л/мин	$K_v = 15$
Варьируемые переменные	Диапазон варьирования
Концентрация компонентов, об. %:	
$c_{\text{H}_2}^{\text{in}}$	48...68
$c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$	27...47
$c_{\text{CO}}^{\text{in}}$	5
Температура $T_g^{\text{in}}$ , К	293...333
Давление $P_w \times 10^{-5}$ , Па	5...30
Длительность стадии адсорбции $\tau_{\text{ads}}$ , с	10...180
Коэффициент обратного потока $\theta$ , отн. ед.	1,4; 2,8
Давление на стадии десорбции $P_1^{\text{out}} \times 10^{-5}$ , Па	0,5; 1,0
Отношение высоты слоя адсорбента к внутреннему диаметру обечайки адсорбера $L/D_A^{\text{int}}$	4, 8

На рисунках 2.16, 2.17 проиллюстрированы графики влияния изменения концентрации  $c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$  диоксида углерода и температуры  $T_g^{\text{in}}$  исходной газовой смеси на технико-экономические показатели функционирования установки КБА при извлечении водорода из синтез-газа при использовании в качестве адсорбента NaX.

Из анализа зависимостей на рис. 2.16, а, 2.17, а следует, что увеличение давления  $P_w$  на выходе компрессора от  $5 \times 10^5$  до  $30 \times 10^5$  Па приводит к увеличению ее производительности примерно в 17 раз (при увеличении степени извлечения в среднем на  $\sim 10 \dots 15\%$ , рис. 2.16, б); такое значительное увеличение производительности установки КБА можно объяснить увеличением равновесной концентрации извлекаемых компонентов в адсорбенте и соответственно расхода газовой смеси в питании установки КБА.

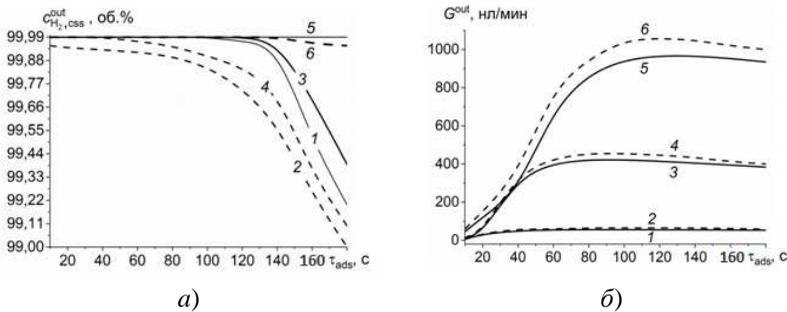


**Рис. 2.16.** Зависимости концентрации  $c_{\text{H}_2, \text{css}}^{\text{out}}$  продуктового водорода (а), степени его извлечения  $\eta$  (б), производительности  $G^{\text{out}}$  установки КБА (в), приведенных затрат  $RC$  (з) от  $\tau_{\text{ads}}$  при:

$c_{\text{CO}_2}^{\text{in}} = 27$  об. % (кривые 1, 3, 5);  $c_{\text{CO}_2}^{\text{in}} = 47$  об. % (кривые 2, 4, 6);

$P_w = 5 \times 10^5$  Па (кривые 1, 2);  $P_w = 17,5 \times 10^5$  Па (кривые 3, 4);

$P_w = 30 \times 10^5$  Па (кривые 5, 6)



**Рис. 2.17. Зависимости концентрации продуктового водорода (а), производительности установки КБА (б) от  $\tau_{ads}$  при:**

$$T_g^{in} = 293 \text{ К (кривые 1, 3, 5); } T_g^{in} = 323 \text{ К (кривые 2, 4, 6);}$$

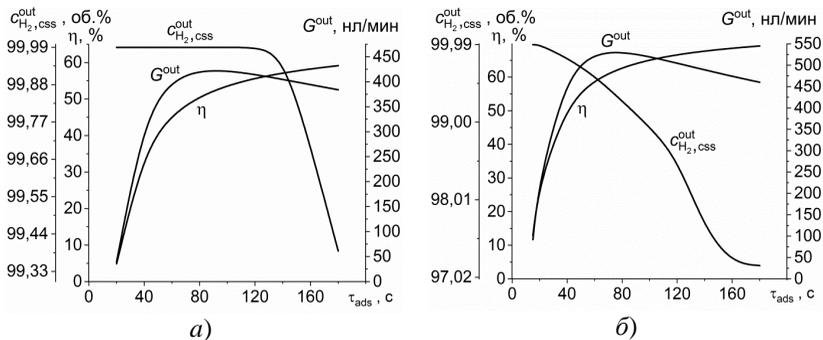
$$P_w = 5 \times 10^5 \text{ Па (кривые 1, 2); } P_w = 17,5 \times 10^5 \text{ Па (кривые 3, 4);}$$

$$P_w = 30 \times 10^5 \text{ Па (кривые 5, 6)}$$

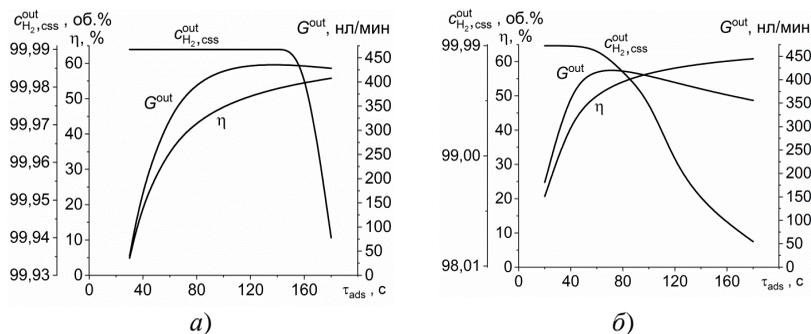
Следует отметить, что диапазон варьирования состава исходной водородсодержащей газовой смеси в процессе извлечения водорода значительно шире по сравнению с процессом обогащения воздуха кислородом и соответственно влияние  $c_{CO_2}^{in}$  на технико-экономические показатели функционирования установки КБА существенно выше по сравнению с влиянием температуры  $T_g^{in}$ . Увеличение содержания диоксида углерода  $c_{CO_2}^{in}$  от 27 до 47 об. % и соответственно снижение водорода от 68 до 48 об. % в исходной газовой смеси приводит к уменьшению производительности установки КБА на ~20% (рис. 2.16, в); в этом случае адсорбционная емкость по диоксиду углерода исчерпывается быстрее и заданное значение концентрации  $c_{H_2,css}^{out}$  продуктового водорода не достигается на заданном уровне  $c_{H_2,css}^{out} = 99,99$  об. %.

На рисунках 2.18, 2.19 проиллюстрировано влияние остаточного давления  $P_1^{out}$ , обеспечиваемого вакуум-насосом, коэффициента обратного потока  $\theta$  на степень извлечения  $\eta$ , концентрацию  $c_{H_2,css}^{out}$  продуктового водорода и производительность  $G^{out}$  установки.

Анализ графиков на рис. 2.18 показывает, что при уменьшении коэффициента обратного потока  $\theta$  невозможно обеспечить достаточно полную регенерацию адсорбента на стадии десорбции. Поэтому концентрация водорода на выходе установки незначительно снижается (в среднем на 1,5 об. %) (рис 2.18, б).



**Рис. 2.18.** Зависимости концентрации продуктового водорода  $c_{\text{H}_2, \text{css}}^{\text{out}}$ , производительности установки  $G^{\text{out}}$ , степени извлечения  $\eta$  от  $\tau_{\text{ads}}$  при:  
 $a - \theta = 2,8$ ;  $b - \theta = 1,4$



**Рис. 2.19.** Зависимости концентрации продуктового водорода  $c_{\text{H}_2, \text{css}}^{\text{out}}$ , производительности установки  $G^{\text{out}}$ , степени извлечения  $\eta$  от  $\tau_{\text{ads}}$  при:  
 $a - P_1^{\text{out}} = 0,5 \times 10^5$  Па;  $b - P_1^{\text{out}} = 1 \times 10^5$  Па

Из анализа зависимостей на рис. 2.19 видно, что уменьшение давления десорбции  $P_1^{\text{out}}$  в 2 раза (от  $1 \times 10^5$  до  $0,5 \times 10^5$  Па) обеспечивает более глубокую регенерацию адсорбента на стадии десорбции: так, при  $P_1^{\text{out}} = 0,5 \times 10^5$  Па для регенерации адсорбента требуется в 3 раза меньший расход газовой смеси, чем при  $P_1^{\text{out}} = 1 \times 10^5$  Па, а также уменьшаются на ~50% остаточные концентрации диоксида и монооксида углерода в адсорбенте. Это обуславливает поддержание чистоты водорода на выходе из установки на уровне 99,99 об. % при увеличе-

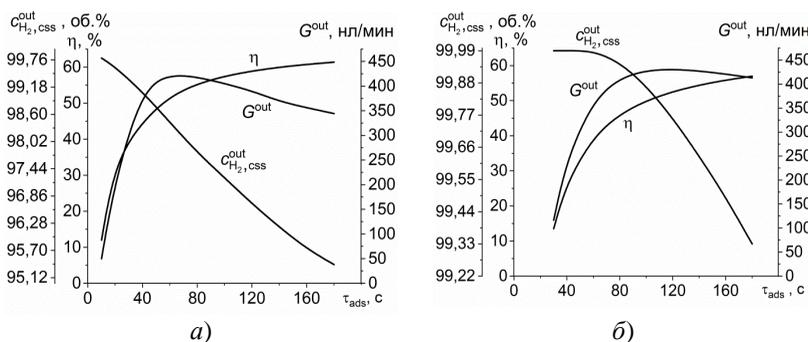
нии  $\tau_{\text{ads}}$  до  $(\tau_{\text{ads}})_p = 157$  с (рис. 2.19, а) против  $(\tau_{\text{ads}})_v = 42$  с (рис. 2.19. б); здесь  $(\tau_{\text{ads}})_p$  – для установки КБА с напорной схемой;  $(\tau_{\text{ads}})_v$  – для установки КБА с вакуум-напорной схемой.

Результаты исследования влияния конструктивных параметров (внутреннего диаметра  $D_A^{\text{int}}$  обечайки адсорбера и высоты  $L$  насыпного слоя адсорбента) на степень извлечения  $\eta$  водорода, концентрацию  $c_{\text{H}_2, \text{css}}^{\text{out}}$  продуктового водорода и производительность  $G^{\text{out}}$  установки КБА представлены на рис. 2.20.

Из анализа графиков на рис. 2.20, а следует, что уменьшение высоты  $L$  слоя адсорбента приводит к снижению концентрации водорода на выходе из установки КБА из-за уменьшения объема адсорбента и, соответственно, снижения общей адсорбционной емкости. При увеличении высоты  $L$  слоя адсорбента возрастает время набора давления в адсорбере (при этом текущая равновесная концентрация извлекаемых компонентов в адсорбенте уменьшается) (рис. 2.20, б).

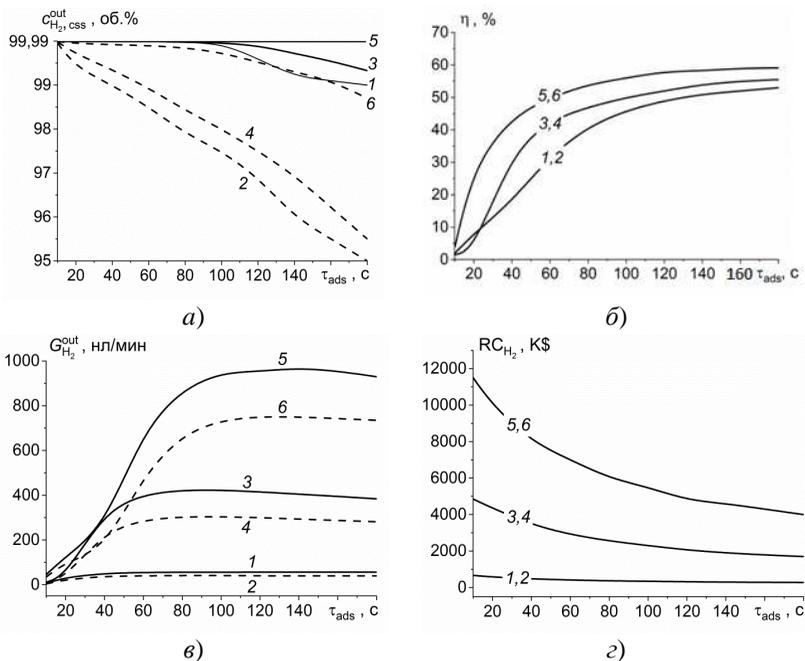
На рисунке 2.21 приведены графики зависимостей технико-экономических показателей функционирования установки КБА с цеолитовым адсорбентом СаА от состава исходной водородсодержащей смеси при извлечении водорода из синтез-газа.

Сравнение графиков зависимостей на рис. 2.16 и 2.21 показывает, что при использовании в качестве адсорбента гранулированного NaX с  $d_{gr} = 2$  мм обеспечивает в среднем на 0,04 об. % более высокую концентрацию водорода и на 1,5% более высокую степень его извлечения



**Рис. 2.20. Зависимости концентрации продуктового водорода  $c_{\text{H}_2, \text{css}}^{\text{out}}$ , производительности  $G^{\text{out}}$  установки КБА, степени извлечения  $\eta$  от  $\tau_{\text{ads}}$  при:**

$$a - L/D_A^{\text{int}} = 4; \quad б - L/D_A^{\text{int}} = 8$$



**Рис. 2.21.** Зависимости концентрации продуктового водорода (а), степени его извлечения (б), производительности установки КБА (в), приведенных затрат  $RC$  (г) от  $\tau_{\text{ads}}$  при:

$$c_{\text{H}_2}^{\text{in}} = 68 \text{ об. \% (кривые 1, 3, 5); } c_{\text{H}_2}^{\text{in}} = 48 \text{ об. \% (кривые 2, 4, 6);}$$

$$P_w = 5 \times 10^5 \text{ Па (кривые 1, 2); } P_w = 17,5 \times 10^5 \text{ Па (кривые 3, 4);}$$

$$P_w = 30 \times 10^5 \text{ Па (кривые 5, 6) в установке с цеолитовым адсорбентом СаА}$$

(рис. 2.21, а, б) на выходе установки КБА при незначительном различии (менее 3%) величины приведенных затрат  $RC$ . Обеспечение высокой чистоты продуктового водорода при использовании адсорбента NaX объясняется более высокой избирательностью по отношению к диоксиду углерода  $\text{CO}_2$ , содержание которого в исходной смеси составляет 27...47 об. %. Далее при решении задачи оптимизации и проектирования циклических процессов и установок адсорбционного разделения синтез-газа и извлечения водорода будем использовать адсорбент NaX.

Как и в установках разделения воздуха по способу КБА, выбор в пользу того или другого показателя эффективности функционирования установки не может быть сделан однозначно. В случае потребления сырьевого синтез-газа с высоким давлением (в этом случае не требует-

ся компримирование газовой смеси) целесообразно использовать в качестве показателя эффективности степень извлечения  $\eta$  водорода; в противном случае – приведенные затраты  $RC$  на производство водорода, поскольку затраты на электроэнергию в компрессорном оборудовании составляют в приведенных затратах ~95% и выше.

Проведенные вычислительные эксперименты позволили установить допустимые интервалы изменения режимных переменных, в которых достигается наибольшая эффективность функционирования установок разделения воздуха и синтез-газа по способу КБА, а также изучить влияние режимных (управляющих) переменных (длительности цикла адсорбция–десорбция, давления на стадии адсорбции) и возмущающих воздействий (состава и температуры исходной смеси). Анализ результатов исследования показал, что целесообразна постановка задачи оптимизации режимов функционирования установок КБА, т.е. определение длительности цикла адсорбция–десорбция и давления на стадии адсорбции таких, что при заданных значениях конструктивных параметров адсорберов установки КБА и диаметре частиц адсорбента достигается максимальное значение степени извлечения продуктового газа или приведенных затрат его производства при обеспечении требуемой чистоты продуктового газа и производительности установки КБА независимо от изменения неопределенных параметров (состава и температуры исходной газовой смеси) в заданных интервалах.

### 3. ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

---

#### 3.1. АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОПТИМИЗАЦИОННЫХ ЗАДАЧ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В пункте 1.4 настоящей монографии в соответствии с предложенной нами обобщенной методикой сконструированы математические модели технологического процесса разделения газовых смесей по способу КБА и извлечения (концентрирования) продуктового газа (кислорода, водорода и др.). При этом поведение исследуемого (проектируемого) технологического процесса и установки КБА в динамике описывается системой дифференциальных и конечных уравнений, представляющих собой уравнения баланса веществ в сорбирующей среде (дифференциальные уравнения с частными производными параболического типа), уравнения кинетики адсорбции-десорбции (обыкновенные дифференциальные уравнения), уравнения изотерм адсорбции-десорбции (алгебраические уравнения), уравнения гидродинамики (уравнения непрерывности, движения и состояния газовой смеси), уравнение баланса и распространения тепла в движущейся среде (потоке газа) и неподвижной среде (адсорбенте) (дифференциальные уравнения с частными производными), начальные и граничные условия для дифференциальных уравнений с частными производными и обыкновенных дифференциальных уравнений математической модели [3, 200].

Типовая оптимизационная задача содержит следующие компоненты: целевую функцию (критерий оптимальности)  $I(u)$ , управление  $u$ , множество допустимых управлений  $U$ , связи – систему уравнений ММ (2.1) – (2.15) (которую мы формально обозначали через нелинейную вектор-функцию  $F(x, u, d, y, b) = 0$ ), вектор-функцию ограничений  $g(u, d, y) \leq 0$ , а также, собственно, математическую постановку задачи. В оптимизационных задачах в условиях неопределенности критерий оптимальности  $\varphi(x_n, u, d, y(\xi))$ , например технологический или экономический критерий, включает вектор случайных неопределенных параметров  $\xi \in \Xi = \{\xi_\rho : \xi_\rho^- \leq \xi_\rho \leq \xi_\rho^+\}$ ,  $\rho = 1, n_\xi$ ; в этом случае в качестве критерия оптимальности в задаче будем использовать среднее значение  $M_\xi(\varphi(x_n, u, d, y(\xi)))$  критерия, где  $M_\xi(\cdot)$  – символ математического ожидания.

Для фиксированных  $d$ ,  $u$  и  $\xi$  мы можем рассматривать уравнения ММ (2.1) – (2.15) динамики технологического процесса разделения и очистки газовых смесей как систему нелинейных уравнений для определения вектора  $y$ . Следовательно,  $y$  – неявная вектор-функция переменных  $d$ ,  $u$  и  $\xi$ :  $y = y(d, u, \xi)$ . Явный вид этой функции, как правило, неизвестен, поэтому для каждой совокупности  $d$ ,  $u$ ,  $\xi$  выходные координаты  $y$  технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей будем находить численным решением (2.1) – (2.15) в течение времени переходного процесса  $t = t_{\text{css}}$  до установления режима стационарного периодического процесса [200].

В этом случае критерий оптимальности  $I(d, u)$  в зависимости от условий задачи записывается в форме  $I(d, u) = M_{\xi}(\varphi(x_{\text{н}}, u, d, y(\xi)))$ , где  $y(\xi)$  – решение системы уравнений связи (2.1) – (2.15).

Будем предполагать, что во время эксплуатации установки КБА неопределенные параметры либо постоянны, либо меняются достаточно медленно. Поэтому задача ее проектирования будет ставиться как аргументная задача оптимизации конструктивных параметров и режимных переменных установки КБА в режиме стационарного периодического процесса, а оптимальный режим, найденный решением такой оптимизационной задачи, может быть реализован с помощью системы автоматической стабилизации.

Эффективность функционирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей может оцениваться различными технико-экономическими показателями (критериями оптимальности) функционирования установки, например степенью извлечения целевого продукта [35, 38, 244, 264]; приведенными затратами на производство продуктового газа [36, 107, 246, 265, 266]; прибылью от эксплуатации установки КБА за определенный период времени [19] и др. Вычисление значений критериев оптимальности осуществляется в режиме стационарного периодического процесса, т.е. интегрированием дифференциальных уравнений в частных и обыкновенных производных, описывающих динамику процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей на отрезке времени  $[0, t_{\text{css}}]$ .

К конструктивным параметрам  $d \in D$  установки КБА будем относить число и тип адсорберов, внутренний диаметр  $D_{\text{A}}^{\text{int}}$  адсорбера и высоту  $L$  слоя гранулированного адсорбента, пропускную способность  $K_{\text{v}}$  клапанов; к режимным переменным  $u \in U$  функционирования установки – продолжительности стадий адсорбции  $\tau_{\text{ads}}$  и десорбции  $\tau_{\text{des}}$ , давления  $P_{\text{ads}}$ ,  $P_{\text{des}}$  на этих стадиях, коэффициент  $\theta$  соотношения потоков газовой смеси, обогащенной целевым газом и отбираемой на реге-

нерацию адсорбента, и газовой смеси на входе в установку [35 – 38, 107, 244, 246, 264 – 266].

При проектировании технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей должны быть удовлетворены проектные ограничения (требования технического задания на проектирование), связанные с обеспечением требуемого качества выпускаемой продукции (чистоты  $\underline{c}_{O_2}^{out}$ ,  $\underline{c}_{H_2}^{out}$  продуктового газа), заданной производительности  $\underline{Q}$  или расхода  $\underline{G}^{out}$  продуктового газа с заданной чистотой на выходе установки КБА, ресурсосбережения адсорбента (ограничения по скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента), безопасности функционирования и экологической безопасности производства и др. [35 – 38, 107, 244, 246, 264, 266]. Они могут быть разделены на две группы.

Первая группа содержит «жесткие» ограничения, которые должны безусловно выполняться несмотря на наличие неопределенности  $\xi$ :

$$\max_{\xi \in \Xi} q_j(u, d, y(t_{css}), \xi) \leq 0, \quad j = \overline{1, p_1}.$$

К этой группе ограничений целесообразно отнести требования обеспечения чистоты извлекаемого (концентрируемого) газа, ресурсосбережения адсорбента, безопасности функционирования и экологической безопасности производства.

Вторая группа включает более мягкие ограничения, которые должны выполняться либо в среднем, либо с заданной доверительной вероятностью  $P_c$ :

$$\Pr\{q_j(u, d, y(t_{css}), \xi) \leq 0\} \geq P_c, \quad j = \overline{p_1 + 1, p_2},$$

где обычно  $P_c \in (0,85 \dots 0,95)$ .

К этой группе ограничений следует отнести требования обеспечения заданной производительности установки, себестоимости производимой продукции, приведенных затрат на производство и т.д.

Вопросам оптимизации режимов функционирования и оптимального проектирования циклических адсорбционных процессов и установок посвящено достаточно большое количество работ [4, 6, 7, 10 – 12, 19, 20, 31, 33, 35 – 38, 107, 229, 240, 242, 246, 264, 266 – 269]. Так, в работах [2, 9, 31, 32] в качестве критериев оптимальности применялись следующие технико-экономические показатели функционирования установок КБА с адсорбентами 13X, КА, Ag-ETS-10, LiLSX при обогащении воздуха кислородом: степень извлечения кислорода, прибыль от производства кислорода по способу КБА, энергетические за-

траты на разделение атмосферного воздуха и извлечение кислорода, производительность установки КБА; в качестве ограничений – чистота кислорода на уровне  $c_{O_2}^{out} = \{63, 80, 90 \text{ об. \%}\}$ , в качестве управлений – длительность цикла, давления на стадиях адсорбции-десорбции, коэффициент обратного потока.

В работах [34 – 36, 244, 264, 265] в качестве критериев оптимальности применялись следующие технико-экономические показатели функционирования установки КБА с адсорбентами КА, NaX, полыми волокнистыми адсорбентами из цеолитов и ацетата целлюлозы, активированным углем при разделении водородсодержащих смесей и извлечении водорода, углекислого газа и других газов: приведенные затраты на извлечение водорода и углекислого газа, степень извлечения водорода, энергетические затраты, производительность установки КБА; в качестве ограничений – чистота водорода на уровне  $c_{H_2}^{out} = 99,99 \text{ об. \%}$ , чистота водорода и углекислого газа на уровнях  $c_{H_2}^{out} = 80 \text{ об. \%}$  и  $c_{CO_2}^{out} = 75 \text{ об. \%}$ ,  $c_{H_2}^{out} = 99 \text{ об. \%}$  и  $c_{CO_2}^{out} = 90 \text{ об. \%}$ ; скорость потока газовой смеси в «лобовом» слое адсорбента.

В качестве критерия оптимальности проектирования наиболее часто выбирается экономический критерий (прибыль от реализации продуктового газа), а для установок КБА, в которых структура установки и конструктивные параметры заданы, в качестве критерия оптимальности, как правило, используется степень извлечения продуктового газа.

Прибыль  $\varphi$  [\$/год], получаемая от производства кислорода в течение жизненного цикла  $F = 10$  лет установки КБА, может быть рассчитана согласно формуле, предложенной в работе [19]:

$$\varphi(d, u, c_1^{out}, G^{out}, \xi) = \varphi_p F - \varphi_z F - \varphi_c,$$

где  $\varphi_p(d, u, \xi) = G^{out}(d, u, \xi) \times p_p$ , \$/год;  $p_p$  – цена продукта, \$/м<sup>3</sup>;  $\varphi_z$  – производственные затраты,  $\varphi_z(d, u, \xi) = G^{in} \times W_c \times E_\varphi$ , \$/м<sup>3</sup>;  $W_c$  – адиабатическая мощность компрессора:

$$W_c = \left( \frac{\gamma_a}{\gamma_a - 1} \right) P_0 \frac{T_{env}}{T_0} \left[ \left( \frac{P_w}{P_{env}} \right)^{\frac{\gamma_a - 1}{\gamma_a}} - 1 \right], \text{ Дж/м}^3,$$

$\gamma_a$  – показатель адиабаты для газовой смеси;  $E_\varphi$  – стоимость энергетических затрат, \$/Дж;  $\varphi_c$  – приведенные капитальные затраты, включающие стоимость адсорбента, адсорберов, ресивера, компрессора,

запорно-регулирующей арматуры, программируемого логического контроллера, \$/год.

В оптимизационных задачах при заданных конструктивных параметрах установки КБА в качестве целевой функции, как правило, используется степень извлечения  $\eta$  продуктового газа [11, 12, 31]:

$$\eta = \frac{c_1^{\text{out}} G^{\text{out}}}{c_1^{\text{in}} G^{\text{in}}} 100\% ,$$

где  $c_1^{\text{in}}$ ,  $c_1^{\text{out}}$  – концентрации продуктового газа в питании и на выходе установки КБА соответственно, об. %;  $G^{\text{in}}$ ,  $G^{\text{out}}$  – расход газовой смеси в питании и на выходе установки КБА,  $\text{нм}^3/\text{с}$ .

Обзор некоторых постановок задач оптимального проектирования установок КБА для извлечения кислорода и водорода представлен в табл. 3.1.

### 3.1. Постановки задач оптимального проектирования установок КБА для извлечения кислорода и водорода и методы их решения

Источник информации	Метод решения оптимизационной задачи	Тип установки КБА и чистота продуктового газа
Cruz и др. 2005 [11]	SQP	Двухадсорберная установка PSA / VSA, чистота $\text{O}_2 \approx 95\%$
Santos и др. 2006 [270]	SQP	Двухадсорберная установка PSA с выравниванием давлений, чистота $\text{O}_2 \approx 95\%$
Huang и др. 2008 [37]	Метод gOPT в пакете прикладных программ gPROMS	Одноадсорберная установка PSA, чистота $\text{H}_2 = 99,99\%$
Nikolic и др. 2015 [265]	Метод gOPT в пакете прикладных программ gPROMS	Одноадсорберная установка PSA, чистота $\text{H}_2 = 99,999\%$
Hosseini-zadeh Hejazi и др. 2017 [33]	Генетический алгоритм II в пакете прикладных программ MatLab	Одноадсорберная установка PSA / VPSA / VSA, чистота $\text{O}_2 = 99,5\%$

Продолжение табл. 3.1

Источник информации	Метод решения оптимизационной задачи	Тип установки КБА и чистота продуктового газа
Ding и др. 2018 [6]	Упрощенный SQP	Двухадсорберная установка VPSA с выравниванием давлений, чистота $O_2 > 80\%$
Ohs и др. 2019 [107]	Солвер Antigone в пакете прикладных программ GAMS	Четырехадсорберная установка VPSA с выравниванием давлений, чистота $H_2 > 99\%$
Тао и др. 2019 [38]	SQP	Одноадсорберная установка VPSA, чистота $H_2 = 99,17\%$
Nogueria и др. 2020 [247]	Метод роя частиц в пакете прикладных программ MatLab	Двухадсорберная установка VPSA, чистота $H_2 > 99\%$
Jiang и др. 2003 [12]	Упрощенный (reduced) SQP	Одноадсорберная установка VSA, чистота $O_2 = 35\%$
Jiang и др. 2004 [240]	Упрощенный SQP	Пятиадсорберная установка PSA, чистота $H_2 > 99\%$
Кнаebel 2005 [229]	Метод gOPT в пакете прикладных программ gPROMS	Одноадсорберная установка PSA, чистота $H_2 = 99,85\%$
Agarwal и др. 2009 [242]	Солвер IPOPT 3.4 в пакете прикладных программ AMPL	Двухадсорберная установка PSA с выравниванием давлений, чистота $H_2 = 99,91\%$
Agarwal и др. 2010 [35]	Солвер IPOPT 3.4 в пакете прикладных программ AMPL	Двухадсорберная установка VSA с двумя выравниваниями давлений, чистота $H_2 > 99\%$

Источник информации	Метод решения оптимизационной задачи	Тип установки КБА и чистота продуктового газа
Dowling и др. 2012 [36]	Солвер IPOPT 3.4 в пакете прикладных программ AMPL	Двухадсорберная установка PSA с выравниванием давлений, чистота $H_2 > 99\%$

Обозначения: PSA – установка напорного типа; VSA – установка вакуумного типа; VPSA – установка вакуум-напорного типа; SQP – метод последовательного квадратичного программирования.

Основным недостатком рассмотренных выше задач оптимизации режимов и оптимального проектирования установок КБА является то, что практически все они формулировались без учета неопределенности значений некоторых параметров математической модели динамики технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА, например, таких как состав и температура исходной газовой смеси, отдельные параметры изотерм адсорбции-десорбции и кинетические параметры (коэффициенты) математической модели, колебания размеров гранул и адсорбционных характеристик адсорбента и т.п.

### 3.2. ПОСТАНОВКИ ЗАДАЧ ОПТИМИЗАЦИИ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ И РЕЖИМНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И УСТАНОВОК В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИНФОРМАЦИИ

Постановка задачи оптимального проектирования технологического процесса и установки разделения и очистки газовых смесей в условиях частичной неопределенности исходной информации заключается в определении конструктивных параметров  $d^*$  и режимных переменных  $u^*$ , таких, при которых достигается среднее значение целевой функции (критерия оптимальности)  $\varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi)$

$$I(d^*, u^*) = \min_{d, u} \left\{ M_{\xi}(\varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi)) \approx \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j) \right\} \quad (3.1)$$

и обеспечивается сохранение работоспособности установки (выполнение проектных ограничений) несмотря на случайные изменения вектора  $\xi$  в пределах области неопределенности  $\Xi$ ; здесь  $M_{\xi}(\cdot)$  – символ ма-

тематического ожидания;  $\omega_j$  – весовые коэффициенты квадратурной формулы, аппроксимирующей  $M_\xi(\varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi))$ .

На формулировку задачи проектирования влияет, прежде всего, уровень точности математической модели, который может быть улучшен (или нет) за счет использования экспериментальной информации, доступной в процессе эксплуатации технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА; в зависимости от возможности получения дополнительной информации относительно уточнения неопределенных параметров  $\xi = \{\xi_\rho, \rho = 1, \overline{n_\xi}\}$  в процессе эксплуатации технологического процесса можно сформулировать одно- и двухэтапные задачи проектирования установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА (п. 1.4).

Характерной особенностью одноэтапной задачи проектирования циклической установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей является невозможность уточнения информации относительно неопределенных параметров  $\xi = \{\xi_\rho, \rho = 1, \overline{n_\xi}\}$  в процессе эксплуатации установки КБА. В этом случае ее конструктивные параметры  $d \in D$  и режимные переменные  $u \in U$  равноправны в том смысле, что они не изменяются в процессе эксплуатации установки. Для решения задачи одноэтапного проектирования будем применять следующий эвристический итерационный подход [267], позволяющий свести исходную задачу оптимального проектирования в условиях интервальной неопределенности исходных данных к решению последовательности детерминированных задач нелинейного программирования с использованием высокоэффективного метода последовательного квадратичного программирования SQP.

Численные исследования процессов обогащения воздуха кислородом и извлечения водорода по способу КБА позволили определить наиболее опасные возмущения (состав  $c^{\text{in}}$ , температуру  $T_g^{\text{in}}$  газовой смеси на входе в адсорберы установки КБА и давление на отводном  $P_1^{\text{out}}$  выходе установки) и эффективные режимные (управляющие) переменные (давление, нагнетаемое компрессором  $P_w$  на стадии адсорбции, длительность  $\tau_{\text{ads}}$  стадии адсорбции, коэффициент  $\theta$  обратного потока на регенерацию адсорбента и программы изменения во времени степени открытия впускных  $\psi^{\text{inl}}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]$  и выпускных  $\psi^{\text{ex}}(\tau)$ ,  $\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_c]$  клапанов).

Задача оптимизации технологического процесса и установки для извлечения продуктовых газов по способу КБА может быть сформулирована следующим образом: при заданных значениях нагрузки  $\underline{x}_H$

по сырью и диапазонах  $\xi_p^- \leq \xi_p \leq \xi_p^+$ ,  $\rho = \overline{1, n_\xi}$ , изменения неопределенных параметров  $\xi = \{c^{\text{in}}, T_g^{\text{in}}, P_1^{\text{out}}\}$  требуется определить конструктивные параметры  $d^* = \{D_A^{\text{int}}, L, d_{\text{gr}}, K_v\}$  и режимные переменные  $u^* = \{\tau_{\text{ads}}, \tau_{\text{des}}, P_w, P_{\text{des}}^{\text{in}}, \theta, \psi_\lambda^{\text{inl}}, \psi_\lambda^{\text{ex}}, \lambda = 1, 2, 3, \dots\}$  технологического оборудования установки КБА, такие, при которых достигается экстремальное (минимальное или максимальное) значение целевой функции (критерия оптимальности)  $M_\xi\{\varphi(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)\} \approx \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j)$  (приведенных затрат, прибыли, степени извлечения, чистоты продуктового газа, энергетических затрат на осуществление процесса разделения газовой смеси и извлечения продуктового газа и др.) в режиме стационарного периодического процесса, т.е. при  $t = t_{\text{css}}$ :

$$I(d^*, u^*) = \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(u^*, d^*, y(t_{\text{css}}), \xi^j) = \min_{d \in D, u \in U} \sum_{j \in J_1} \omega_j \varphi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j) \quad (3.2)$$

выполняются связи в форме уравнений математической модели (2.1) – (2.15) и ограничения по:

– чистоте  $c_1^{\text{out}}$  продуктового газа:

$$\max_{\xi \in \Xi} (q_1(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi) = c_1^{\text{out}} - c_1^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)) \leq 0; \quad (3.3)$$

– производительности  $G^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)$  установки КБА:

$$\max_{\xi \in \Xi} (q_2(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi) = \underline{G}^{\text{out}} - G^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)) \leq 0; \quad (3.4)$$

– скорости газовой смеси в «лобовом» слое адсорбента:

$$\max_{\xi \in \Xi} (q_3(d, u, \xi) = \max_{\tau \in [0, \tau_c]} v_g(d, u, \xi) - v_g^+) \leq 0; \quad (3.5)$$

– перепаду давления в слое адсорбента на стадиях адсорбции и десорбции:

$$\max_{\xi \in \Xi} (q_4(d, u, \xi) = \max_{\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]} \Delta P_{\text{ads}}(d, u, \xi) - \Delta P^+) \leq 0; \quad (3.6)$$

$$\max_{\xi \in \Xi} (q_5(d, u, \xi) = \max_{\tau \in [0, \tau_{\text{des}}]} \Delta P_{\text{des}}(d, u, \xi) - \Delta P^+) \leq 0; \quad (3.7)$$

– по диапазонам изменения режимных  $u \in U$  переменных, конструктивных  $d \in D$  и неопределенных  $\xi \in \Xi$  параметров:

$$u^- \leq u \leq u^+; \quad d^- \leq d \leq d^+; \quad \xi^- \leq \xi \leq \xi^+, \quad (3.8)$$

где  $y$  – выходные переменные ТП/установки КБА при разделении газовой смеси и извлечении продуктового газа;  $G^{\text{out}}$  – заданное значение расхода продуктового газа при заданной концентрации  $c_1^{\text{out}}$  на выходе установки КБА;  $v_g^+$  – максимально допустимое значение скорости газовой смеси в слое адсорбента;  $\Delta P^+$  – максимально допустимое значение перепада давления в адсорбционном слое адсорбера на стадиях адсорбции и десорбции.

Сформулированная аргументная задача оптимизации (3.2) – (3.8), (2.1) – (2.15) с жесткими ограничениями относится к классу задач нелинейного программирования.

Задача оптимизации технологического процесса извлечения продуктовых газов по способу КБА может быть также сформулирована с мягкими ограничениями  $\Pr\{q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\}$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ , и со смешанными ограничениями вида

$$\max_{\xi \in \Xi} q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p_1},$$

$$\Pr\{q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi) \leq 0\} \geq P_c, \quad \lambda = \overline{p_1 + 1, p_2}.$$

В этом случае имеем задачи нелинейного программирования с мягкими и со смешанными ограничениями, решение которых, как и в случае жестких ограничений, может быть получено с использованием эвристических итерационных алгоритмов, описанных в п. 3.3, и численного метода SQP [6, 11, 12, 38, 240, 271].

Целесообразно привести здесь другую постановку одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей со смешанными ограничениями, в которой в качестве целевой функции будем использовать верхнюю границу  $\alpha$  технико-экономического показателя  $\varphi(d, u, \xi)$  эффективности функционирования ТП/установки КБА, которую нельзя нарушать с заданной вероятностью  $P_c$ . Запишем задачу оптимизации технологического процесса извлечения продуктовых газов по способу КБА со смешанными ограничениями в виде

$$I(d^*, u^*) = \min_{d, u, \alpha} \alpha \quad (3.9)$$

при связях (2.1) – (2.15), ограничениях (3.3), (3.5) – (3.8) и

$$\Pr\{q_2(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi) = (\underline{G}^{\text{out}} - G^{\text{out}}(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)) \leq 0\} \geq P_c; \quad (3.10)$$

$$\Pr\{q_6 = \varphi(d, u, \xi) - \alpha \leq 0\} \geq P_c, \quad (3.11)$$

где  $\alpha$  – скалярная переменная.

В задаче (3.9) – (3.11), (3.3), (3.5) – (3.8) мы ищем наименьшее значение  $\alpha^*$  переменной  $\alpha$ , для которой условие (3.11) удовлетворялось бы с заданной вероятностью  $P_c$ . Таким образом, решение задачи (3.9) – (3.11), (3.3), (3.5) – (3.8), (2.1) – (2.15) позволяет определить конструктивные параметры  $d^*$  и управляющие переменные  $u^*$ , при которых гарантируется, что в ходе эксплуатации технологического процесса и установки адсорбционного разделения газовых смесей критерий оптимальности  $\varphi(d^*, u^*, y, \xi)$  эффективности функционирования ТП/установки КБА будет не больше, чем  $\alpha^*$  с доверительной вероятностью  $P_c$ .

Далее при исследовании оптимизационных задач адсорбционного разделения газовых смесей и извлечения продуктовых газов (кислорода, водорода) критерии оптимальности  $\varphi(d, u, y(t_{\text{css}}), \xi)$ , выходные переменные  $y$  ТП/установки КБА, неопределенные параметры  $\xi$  и оптимизационные переменные  $u$  будут конкретизированы.

### 3.3. ОБОСНОВАНИЕ АЛГОРИТМОВ РЕШЕНИЯ ОПТИМИЗАЦИОННЫХ ЗАДАЧ В УСЛОВИЯХ ЧАСТИЧНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИНФОРМАЦИИ

Опишем один из возможных алгоритмов решения одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА с жесткими ограничениями (3.2) – (3.8).

Априори введем множества  $S_1$  аппроксимационных  $S_1 = \{\xi^i: \xi^i \in \Xi, i \in J_1\}$  и  $S_2 = \{\xi^l: \xi^l \in \Xi, l \in J_2\}$  «критических» точек, в которых могут нарушаться ограничения одноэтапной задачи оптимального проектирования. Поскольку функции  $q_j(\cdot)$ ,  $j = \overline{1, p}$ , выпуклы, то в начальное множество критических точек  $S_2^{(0)}$  целесообразно включить угловые точки  $\xi_\rho^-, \xi_\rho^+$ ,  $\rho = \overline{1, n_\xi}$  области неопределенности (многогранника)  $\Xi \subset E^{n_\xi}$ .

Сформулируем вспомогательную задачу (3.12): при заданной нагрузке  $\underline{x}_n$  по сырью требуется определить векторы конструктивных параметров  $\hat{d} \in D$  и режимных  $\hat{u} \in U$  переменных, таких, что

$$I(\hat{d}, \hat{u}) = \min_{d, u} \sum_{j \in J_1} \omega_j \Phi(d, u, y, \xi^j) \quad (3.12)$$

при связях (2.1) – (2.15) и ограничениях

$$q_\lambda(d, u, y, \xi^j) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p}, \quad \xi^j \in S_1, \quad j \in J_1;$$

$$q_\lambda(d, u, y, \xi^l) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p}, \quad \xi^l \in S_2, \quad l \in J_2.$$

Алгоритм решения задачи одноэтапного проектирования состоит из следующих шагов.

**Шаг 1.** Задать начальный номер итерации  $k = 1$ , совокупность аппроксимационных точек  $\xi^j, j \in J_1, \xi^j \in S_1$ , начальную совокупность критических точек  $S_2^{(0)} = \{\xi^l : \xi^l \in \Xi, l \in J_2^{(k-1)}\}$ , начальные приближения конструктивных параметров  $d^{(0)}$  и режимных переменных  $u^{(0)}$ .

**Шаг 2.** Найти решение вспомогательной задачи (3.12): требуется определить векторы конструктивных параметров  $\hat{d}^{(k)} \in D$  и режимных переменных  $\hat{u}^{(k)} \in U$ , таких, что

$$I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)}) = \min_{d, u} \sum_{j \in J_1} \omega_j \Phi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j)$$

при связях (2.1) – (2.15) и ограничениях

$$q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p}, \quad \xi^j \in S_1, \quad j \in J_1;$$

$$q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^l) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p}, \quad \xi^l \in S_2^{(k-1)}, \quad l \in J_2,$$

и определить значения векторов  $\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)}$  и целевой функции  $I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)})$ .

**Шаг 3.** Проверить выполнение «жестких» ограничений: решить  $p$  экстремальных задач:  $\max_{\xi \in \Xi} q_\lambda(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \xi), \lambda = \overline{1, p}$ , и определить  $p$  точек  $\xi^{(k), \lambda}, \lambda = \overline{1, p}$ .

**Шаг 4.** Образовать множество точек  $\xi^{(k)}$ , в которых нарушаются ограничения:

$$R^{(k)} = \{\xi^{(k)} : q_\lambda(u^{(k)}, d^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \xi^{(k), \lambda}) > 0, \lambda = \overline{1, p}\}.$$

Если это множество пустое, то решение задачи получено, т.е.  $d^* = \hat{d}^{(k)}, u^* = \hat{u}^{(k)}, I(d^*, u^*) = I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)})$ , и алгоритм заканчивает свою работу; в противном случае перейти к шагу 5.

**Шаг 5.** Сформировать новое множество критических точек  $S_2^{(k)} = S_2^{(k-1)} \cup R^{(k)}$ , положить  $k := k + 1$ , задать  $d^{(k)} = \hat{d}^{(k-1)}$ ,  $u^{(k)} = \hat{u}^{(k-1)}$  и перейти к шагу 2.

Определенным недостатком описанного алгоритма решения задачи одноэтапного проектирования с жесткими ограничениями является увеличение числа критических точек на каждой итерации и, соответственно, числа учитываемых ограничений. Однако число итераций при решении задачи оптимизации при использовании данного алгоритма, как правило, не превышает 3 – 5, что делает его применение вполне эффективным. Для решения задачи нелинейного программирования на шаге 2 алгоритма рекомендуется использовать метод Direct Search или генетический алгоритм в программной среде MatLab.

Рассмотрим один из возможных эвристических подходов к решению одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса и установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с «мягкими» ограничениями  $\Pr\{q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\}$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ , предварительно переформулировав ее в эквивалентную форму:

$$I(d_{\alpha^*}, u_{\alpha^*}) = \min_{\alpha \in \Lambda} \left( \min_{d, u} \sum_{i \in J_1} \omega_i \varphi(d, u, y, \xi^i) \mid q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq \alpha_\lambda \right),$$

$$\lambda = \overline{1, m}, \quad \Lambda = \left\{ \alpha \mid \forall \lambda \Pr\{q_\lambda(d_\alpha, u_\alpha, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c, \lambda = \overline{1, m} \right\}. \quad (3.13)$$

В задаче (3.13) вероятностные ограничения заменяются на жесткие ограничения вида  $q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq \alpha_\lambda$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ , где  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$  – скалярные переменные ( $\alpha_1 < 0, \alpha_2 < 0, \dots, \alpha_m < 0$ ), а далее подбираются минимальные значения  $|\alpha_1^*|, |\alpha_2^*|, \dots, |\alpha_m^*|$  и соответствующие им конструктивные параметры  $d_{\alpha^*}$  и режимные переменные  $u_{\alpha^*}$ , такие, при которых выполняются вероятностные ограничения  $\Pr\{q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\}$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ .

Покажем итерационный алгоритм решения задачи (3.13). На первом шаге задаем начальный номер итерации, например  $v = 1$ , совокупность аппроксимационных точек  $\xi^i, j \in J_1, \xi^i \in S_1$ , значение доверительной вероятности  $P_c$ , точность  $\varepsilon$  решения задачи оптимизации, начальные приближения  $d^{(0)}, u^{(0)}$  и  $\alpha^{(0)} = (\alpha_1^{(0)}, \alpha_2^{(0)}, \dots, \alpha_m^{(0)})$ .

На втором шаге решаем задачу (3.13), например, методом последовательного квадратичного программирования, и определяем значения векторов  $d^{(v)} = d_{\alpha^{(v-1)}}$ ,  $u^{(v)} = u_{\alpha^{(v-1)}}$  и  $I(d^{(v)}, u^{(v)})$ .

На шаге 3 в точке  $d^{(v)}$ ,  $u^{(v)}$  методом Монте-Карло вычисляем вероятности выполнения ограничений  $q_\lambda(d^{(v)}, u^{(v)}, y, \xi) \leq 0$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ , с использованием генератора псевдослучайных чисел  $\xi_k$ ,  $k = \overline{1, n_\xi}$  (с равномерным законом распределения), математической модели (2.1) – (2.15) и проверяем выполнение условий  $\Pr\{q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ .

Если вероятностные ограничения не выполняются, т.е.  $\alpha_\lambda^{(v-1)} \notin \Lambda$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ , то производим «ужесточение» ограничений во вспомогательной задаче (3.13) посредством увеличения заданных скалярных переменных  $|\alpha_1^{(v-1)}|$ ,  $|\alpha_2^{(v-1)}|$ , ...,  $|\alpha_m^{(v-1)}|$  для нарушенных ограничений, т.е. определяем новые значения скалярных переменных  $\alpha^{(v)} = (\alpha_1^{(v)}, \alpha_2^{(v)}, \dots, \alpha_m^{(v)})$ , число итераций  $v$  увеличиваем на 1, т.е.  $v = v + 1$ , и переходим к шагу 2. В противном случае с заданной точностью  $\varepsilon$  подбираем минимальные числа  $|\alpha_1^{(v)*}|$ ,  $|\alpha_2^{(v)*}|$ , ...,  $|\alpha_m^{(v)*}|$ , принадлежащие допустимой области  $\Lambda$ , а соответствующие им конструктивные параметры  $d^* = d_{\alpha^{(v)*}}$ , управления  $u^* = u_{\alpha^{(v)*}}$  и значение целевой функции  $I(d_{\alpha^{(v)*}}, u_{\alpha^{(v)*}})$  принимаем за решение задачи (3.13) и собственно задачи одноэтапного проектирования с мягкими ограничениями  $\Pr\{q_\lambda(d, u, y, \xi) \leq 0\} \geq P_c$ ,  $\lambda = \overline{1, m}$ .

Далее опишем один из возможных алгоритмов решения одноэтапной задачи математического проектирования технологического процесса адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА со смешанными ограничениями

$$\max_{\xi \in \Xi} q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}, \xi)) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p_1};$$

$$\Pr\{q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}, \xi)) \leq 0\} \geq P_c, \quad \lambda = \overline{p_1 + 1, p_2}.$$

Алгоритм решения задачи одноэтапного проектирования состоит из следующих шагов.

**Шаг 1.** Задать начальный номер итерации  $k = 1$ , совокупность аппроксимационных точек  $\xi^j, j \in J_1, \xi^j \in S_1$ , начальную совокупность критических точек  $S_2^{(0)} = \{\xi^l : \xi^l \in \Xi, l \in J_2^{(k-1)}\}$ , начальные приближения конструктивных параметров  $d^{(0)}$  и режимных переменных  $u^{(0)}$ .

**Шаг 2.** Найти решение вспомогательной задачи (3.14): требуется определить векторы конструктивных параметров  $\hat{d}^{(k)} \in D$  и режимных переменных  $\hat{u}^{(k)} \in U$ , таких, что

$$I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)}) = \min_{d, u} \sum_{j \in J_1} \omega_j \Phi(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^j), \quad (3.14)$$

при связях (2.1) – (2.15) и ограничениях

$$q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^i) \leq 0, \quad \lambda = \overline{1, p_1}, \quad \xi^i \in S_1, \quad i \in J_1;$$

$$q_\lambda(u, d, y(t_{\text{css}}), \xi^l) \leq 0, \quad \lambda = \overline{p_1 + 1, p_2}, \quad \xi^l \in S_2^{(k-1)}, \quad l \in J_2$$

и определить значения векторов  $\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)}$  и целевой функции  $I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)})$ .

**Шаг 3.** Проверить выполнение «жестких» ограничений: решить  $p_1$  экстремальных задач:  $\max_{\xi \in \Xi} q_j(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \xi)$ ,  $j = \overline{1, p_1}$ , и определить  $p_1$  точек  $\hat{\xi}^{(k), j}, j = \overline{1, p_1}$ .

Методом имитационного моделирования проверить выполнение «мягких» ограничений, принимая равномерный закон распределения неопределенных параметров  $\xi \in \Xi$  и  $P_c = 0,9$ :

$$\Pr[q_\lambda(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \xi) \leq 0] \geq P_c, \quad j = \overline{p_1 + 1, p},$$

и определить точки  $\hat{\xi}^{(k), \lambda}$ , где  $\lambda \in \overline{p_1 + 1, p}$ , в которых нарушаются вероятностные ограничения, т.е.

$$\Pr[q_\lambda(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \hat{\xi}^{(k), \lambda}) \leq 0] < P_c, \quad \lambda = \overline{p_1 + 1, p}.$$

**Шаг 4.** Образовать множество точек  $\xi^{(k)}$ , в которых нарушаются ограничения:

$$R^{(k)} = \left\{ \begin{array}{l} \xi^k : q_\lambda(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \hat{\xi}^{(k), j}) > 0, \quad \lambda = \overline{1, p_1} \\ \Pr[q_\lambda(\hat{u}^{(k)}, \hat{d}^{(k)}, y(t_{\text{css}}), \hat{\xi}^{(k), \lambda}) \leq 0] < P_c, \quad \lambda = \overline{p_1 + 1, p} \end{array} \right\}.$$

Если это множество пустое, то решение задачи получено, т.е.  $d^* = \hat{d}^{(k)}, u^* = \hat{u}^{(k)}, I(d^*, u^*) = I(\hat{d}^{(k)}, \hat{u}^{(k)})$ , и алгоритм заканчивает свою работу; в противном случае перейти к шагу 5.

**Шаг 5.** Сформировать новое множество критических точек  $S_2^{(k)} = S_2^{(k-1)} \cup R^{(k)}$ , положить  $k := k + 1$ , задать  $d^{(k)} = \hat{d}^{(k-1)}$ ,  $u^{(k)} = \hat{u}^{(k-1)}$  и перейти к шагу 2.

Рассмотрим подробнее задачу проектирования (3.2) – (3.8). Ограничения (3.3) и (3.4) вычисляются через решение уравнений математической модели (2.1) – (2.15) до наступления стационарного периодического режима функционирования установки КБА, т.е. при  $c_1^{\text{out}}(t_{\text{css}}) = c_{1, \text{css}}^{\text{out}} \approx \text{const}$ , а ограничения (3.5) – (3.7) – на отрезке времени  $[0, \tau_c]$ . Ограничение максимального значения скорости воздуха в лобовом слое адсорбента  $v_g^+$  необходимо учитывать при решении задачи оптимизации; физический смысл ограничения максимального значения скорости  $v_g$  воздуха в «лобовом» слое адсорбента заключается в предохранении гранулированного адсорбента от разрушения вследствие аэродинамического удара при резком (скачкообразном) открытии впускных  $\psi^{\text{inl}}$  и выпускных  $\psi^{\text{ex}}$  клапанов установки КБА.

Для решения задачи (3.2) – (3.8) с использованием описанного выше итерационного алгоритма необходимо определить программы изменения во времени степени открытия клапанов установки КБА  $\psi^{\text{inl}}(\tau)$ ,  $\psi^{\text{ex}}(\tau)$ .

Для впускных клапанов, например  $K_1^1$  двухадсорберной установки КБА (рис. 1.5), необходимо найти программу  $\hat{\psi}^{\text{inl}}(\tau)$  изменения во времени  $\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]$  открытия клапана, такую, что обеспечивается максимально допустимый расход исходной газовой смеси в питании установки КБА:

$$I(\hat{\psi}^{\text{inl}}) = \max_{\psi^{\text{inl}}} \sum_{\tau=0}^{\tau_{\text{ads}}} G_{\text{inl}}(\tau_{\text{ads}}, P_{\text{ads}}^{\text{out}}, P_{\text{des}}^{\text{in}}, L, D_A^{\text{int}}, K_v)$$

при связях:

$$\begin{cases} G_{\text{inl}}(\tau) = K_v^{\text{inl}} \psi^{\text{inl}}(P_w - P_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)), \\ \frac{dP_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{ads}}(P_w - P_{\text{ads}}^{\text{in}}(\tau)), \quad P_{\text{ads}}^{\text{in}}(0) = P_1^{\text{out}}, \end{cases}$$

и ограничении на максимально допустимую скорость в лобовом слое адсорбента:  $v_g(\tau) \Big|_{z=0} - v_g^+ \leq 0$ ,  $\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]$ ; варьируемыми переменными в этой задаче являются уровни  $0 \leq \psi^{\text{inl}}(\tau_\lambda) \leq 1$ ;  $\lambda = 0, 1, 2, \dots, n$ ;  $n = 2, 3, 4, \dots$ , изменения во времени степени открытия впускного клапана.

Для выпускного клапана, например  $K_2^1$  двухадсорберной установки КБА (рис. 1.5), необходимо найти программу  $\hat{\psi}^{\text{ex}}(\tau)$  изменения во времени  $\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_c]$  открытия клапана, такую, что обеспечивается максимально допустимый расход обратного потока газовой смеси на регенерацию адсорбента:

$$I(\hat{\psi}^{\text{ex}}) = \max_{\psi^{\text{ex}}} \sum_{\tau=0}^{\tau_{\text{des}}} G_{\text{ex}}(\tau_{\text{des}}, P_{\text{ads}}^{\text{out}}, P_{\text{des}}^{\text{in}}, L, D_{\text{A}}^{\text{int}}, K_{\text{v}})$$

при связях:

$$\begin{cases} G_{\text{ex}}(\tau) = K_{\text{v}}^{\text{ex}} \psi^{\text{ex}}(P_{\text{des}}^{\text{out}} - P_{\text{vp}}), \\ \frac{dP_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = K_{\text{des}}(P_1^{\text{out}} - P_{\text{des}}^{\text{in}}(\tau)), \quad P_{\text{des}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{ads}}^{\text{out}}, \end{cases}$$

и ограничении на максимально допустимую скорость во входном слое адсорбента в десорбере при регенерации адсорбента:  $v_{\text{g}}(\tau)|_{z=L} - v_{\text{g}}^+ \leq 0$ ,  $\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_c]$ ; варьируемыми переменными в этой задаче являются уровни  $0 \leq \psi^{\text{inl}}(\tau_{\lambda}) \leq 1$ ;  $\lambda = 0, 1, 2, \dots, n$ ;  $n = 2, 3, 4, \dots$ , изменения во времени степени открытия выпускного клапана.

Для процесса разделения синтез-газа эта задача отличается введением наряду с  $\psi^{\text{inl}}$ ,  $\psi^{\text{ex}}$  дополнительной программы управления степенью открытия клапанов уравнивания давлений  $\psi^{\text{eq}}$  четырехадсорберной установки КБА (рис. 1.8).

Для клапана выравнивания давлений, например клапана 15 четырехадсорберной установки КБА (рис. 1.8), необходимо найти программу  $\hat{\psi}^{\text{eq}}(\tau)$  изменения во времени степени открытия клапана (программы открытия клапанов 16, 17, 18 смещены на  $\tau_c/4$ ;  $\tau_c/2$ ;  $3\tau_c/4$  соответственно), такую, что обеспечивается максимально допустимый расход газовой смеси из адсорбера с повышенным давлением в адсорбер с пониженным давлением:

$$I(\hat{\psi}^{\text{eq}}) = \max_{\psi^{\text{eq}}} \sum_{\tau=0}^{\tau_{\text{eq}}} G_{\text{eq}}(\tau_{\text{eq}}, P_{\text{ads}}^{\text{out}}, P_{\text{des}}^{\text{in}}, L, D_{\text{A}}^{\text{int}}, K_{\text{v}})$$

при связях:

$$\begin{cases} G_{\text{eq}}(\tau) = \pm K_{\text{v}}^{\text{eq}} \psi^{\text{eq}}(P_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau) - P^{\text{eq}}), & P_{\text{eq}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{ads}}^{\text{in}} \quad \text{или} \quad P_{\text{eq}}^{\text{in}}(0) = P_{\text{des}}^{\text{in}}, \\ \frac{dP_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau)}{d\tau} = \pm K_{\text{v}}^{\text{eq}} \psi^{\text{eq}}(P_{\text{eq}}^{\text{in}}(\tau) - P^{\text{eq}}), & P^{\text{eq}} = (P_{\text{ads}}^{\text{out}} + P_{\text{des}}^{\text{in}})/2, \end{cases}$$

и ограничении на максимально допустимую скорость в лобовом слое адсорбента:  $v_g(\tau)|_{z=L} - v_g^+ \leq 0$ ,  $\tau \in [\tau_{\text{ads}}, \tau_c]$ ; варьируемыми переменными в этой задаче являются уровни  $0 \leq \psi^{\text{eq}}(\tau_\lambda) \leq 1$ ;  $\lambda = 2, 3, 4, \dots, n$ ;  $n = 2, 3, 4, \dots$ , изменения во времени степени открытия клапана выравнивания давления.

### 3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ

Целью функционирования двухадсорберной установки КБА обогащения воздуха кислородом (рис. 1.5) является извлечение кислорода с заданной концентрацией  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$ , об. % (ограничение (3.3) в постановке задачи (3.2) – (3.8)) и в заданном количестве (производительность установки КБА – расход  $G^{\text{out}}$  продуктового газа с заданной концентрацией  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  кислорода, должен быть не ниже заданного  $\underline{G}^{\text{out}}$  (ограничение (3.4)).

Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов работы циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом приведены в табл. 3.2.

#### 3.2. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов работы циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом в постановке (3.2) – (3.8)

Исходные данные задачи	Значения
Состав исходной газовой смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – O <sub>2</sub> , 2 – N <sub>2</sub> , 3 – Ar
Тип адсорбента	13X
Предельный адсорбционный объем $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,262
Параметр $B \times 10^6$ уравнения Дубинина–Радужкевича, 1/К <sup>2</sup>	2,2
<i>Конструктивные параметры</i>	
Количество адсорберов в установке КБА, шт.	2

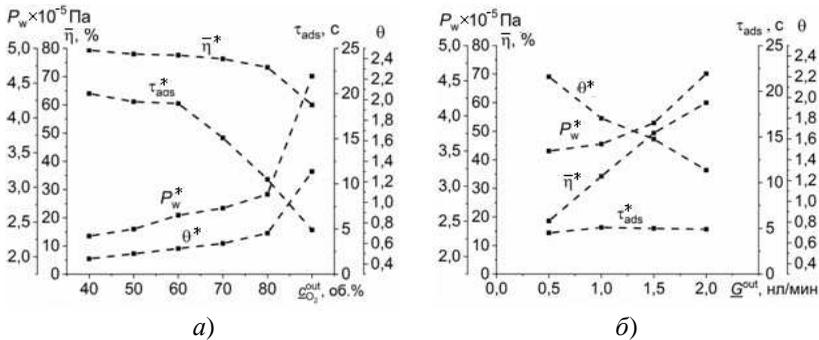
Продолжение табл. 3.2

Исходные данные задачи	Значения
Внутренний диаметр $D_A^{\text{int}}$ обечайки адсорбера, м	0,04
Высота $L$ слоя адсорбента, м	0,2
Диаметр гранулы $d_{gr}$ адсорбента, мм	1,6
Пропускная способность $K_v$ клапанов, л/мин	15
Объем $V_{\text{res}}$ ресивера, л	2
<i>Предельные значения ограничений по:</i>	
концентрации $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$ кислорода, об. %	40; 50; 60; 70; 80; 90; 95,5
производительности $\underline{G}^{\text{out}}$ установки КБА, нл/мин	0,5; 1; 1,5; 2
скорости $v_g^+$ в лобовом слое адсорбента, м/с	0,22
<i>Режимные переменные</i>	
Длительность $\tau_{\text{ads}}$ стадии адсорбции, с	0,5...30,0
Давление $P_w$ на выходе компрессора, Па	$(2...6) \times 10^5$
Давление $P_{\text{des}}^{\text{in}}$ на стадии десорбции, Па	$1,01325 \times 10^5$
Коэффициент $\theta$ обратного потока, отн. ед.	0...6
Степень открытия клапанов $\psi_{\lambda}^{\text{inl}}, \psi_{\lambda}^{\text{ex}}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	0...1
<i>Неопределенные параметры</i>	
Концентрации $c^{\text{in}} = c_{\text{env}}$ компонентов исходной газовой смеси, об. %:	
кислорода $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$	20±1
азота $c_{\text{N}_2}^{\text{in}}$	78±1
аргона и примесей $c_{\text{Ar}}^{\text{in}}$	1

Исходные данные задачи	Значения
Температура $T_g^{\text{in}} = T_{\text{env}}$ исходной газовой смеси, К	293...303
Давление $(P_1^{\text{out}} = P_{\text{env}}) \times 10^{-5}$ на отводном выходе установки, Па	0,75...1,00

На рисунке 3.1 представлены графики зависимости оптимальных средних значений степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  и режимных переменных  $u^* = \{\tau_{\text{ads}}^*, P_w^*, \theta^*\}$  от предельных значений чистоты кислорода  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  и производительности  $G^{\text{out}}$  установки КБА.

Анализ графиков на рис. 3.1, а показывает, что при увеличении предельного значения чистоты производственного кислорода  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  от 40 до 60 об. % оптимальное среднее значение степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  составляет ~78%, коэффициент  $\theta^*$  обратного потока увеличивается от  $\theta^* = 0,4$  до  $\theta^* = 0,6$ , давление  $P_w^*$  на выходе компрессора увеличивается



**Рис. 3.1. Результаты решения задачи оптимизации (3.2) – (3.8) при различных значениях предельной чистоты кислорода  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  и**

**производительности  $G^{\text{out}}$  установки КБА:**

а – при  $G^{\text{out}} = 2$  нл/мин; б – при  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}} = 90$  об. %

от  $P_w^* = 2,3 \times 10^5$  до  $P_w^* = 2,6 \times 10^5$  Па, а длительность стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}^*$  уменьшается от  $\tau_{\text{ads}}^* = 20$  с до  $\tau_{\text{ads}}^* = 19$  с; в диапазоне изменения  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}} \in [60 \dots 80]$  об. % величина  $\bar{\eta}^*$  составляет  $\sim 75\%$ , давление на выходе компрессора  $P_w^*$  и коэффициент обратного потока  $\theta^*$  увеличиваются от  $P_w^* = 2,6 \times 10^5$  Па до  $P_w^* = 2,9 \times 10^5$  Па и от  $\theta^* = 0,55$  до  $\theta^* = 0,7$  отн. ед. соответственно, а длительность стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}^*$  уменьшается от  $\tau_{\text{ads}}^* = 19$  с до  $\tau_{\text{ads}}^* = 10$  с. Для обеспечения заданной чистоты продуктового кислорода  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}} = 90$  об. % и производительности  $G^{\text{out}} = 2$  нл/мин установки КБА (рис. 3.1, б) необходимо увеличить  $P_w^*$  до  $P_w^* = 4,6 \times 10^5$  Па и  $\theta^*$  до  $\theta^* = 1,3$ , а  $\tau_{\text{ads}}^*$  уменьшить до 5 с; при этом среднее значение степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  кислорода составит  $\sim 60\%$ .

Результаты других вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом в постановке (3.2) – (3.8) представлены в табл. 3.3 и 3.4.

Из анализа результатов решения задачи оптимизации режимов циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха в постановке (3.2) – (3.8), представленных в табл. 3.3, следует, что при увеличении заданного значения  $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  чистоты продуктового газа от 40,0 до 95,5 об. % среднее значение степени извлечения уменьшается от  $\bar{\eta}^* = 79,4$  до  $\bar{\eta}^* = 5,5\%$ ; а давление на стадии адсорбции и коэффициент обратного потока  $\theta^*$  наоборот возрастают от  $P_w^* = 2,3 \times 10^5$  до  $P_w^* = 6,0 \times 10^5$  Па и от  $\theta^* = 0,45$  до  $\theta^* = 2,8$  отн. ед. Следует также отметить уменьшение продолжительности  $\tau_{\text{ads}}^*$  стадии адсорбции от  $\tau_{\text{ads}}^* = 20$  с до  $\tau_{\text{ads}}^* = 2,2$  с и тот факт, что при увеличении требуемой концентрации кислорода до 95,5 об. % заданная производительность  $G^{\text{out}} = 2$  нл/мин двухадсорберной установки КБА не обеспечивается, а достигается всего лишь  $G^{\text{out}} = 1,3$  нл/мин. Очевидно, для обеспечения заданной производительности  $G^{\text{out}} = 2$  нл/мин двухадсорберной установки КБА необходимо увеличивать конструктивные размеры  $d$  адсорберов установки КБА и/или диапазон давлений  $P_w$  (выше  $6 \times 10^5$  Па) на выходе компрессора.

**3.3. Результаты решения задачи оптимизации режимов работы  
циклического адсорбционного процесса  
обогащения воздуха кислородом  
в постановке (3.2) – (3.8)**

при  $\underline{c}_{O_2}^{out} = 40,0...95,5$  об.%,  $\underline{G}^{out} = 2$  нл/мин

и  $v_g^+ = 0,22$  м/с

Варьируемые переменные	$\underline{c}_{O_2}^{out}$ , об. %						
	40	50	60	70	80	90	95,5
$\tau_{ads}^*$ , с	20,0	19,1	18,9	15,1	10,5	4,9	2,2
$P_w^* \times 10^{-5}$ Па	2,3	2,4	2,6	2,7	2,9	4,6	6
$\theta^*$ , отн. ед.	0,45	0,5	0,55	0,6	0,7	1,3	2,8
$\Psi_{\lambda}^{in*}$ , $\lambda = 1$ , отн. ед.	0,26; 0,83; 1	0,24; 0,71; 1	0,21; 0,54; 1	0,19; 0,47; 1	0,17; 0,39; 0,95; 1	0,11; 0,19; 0,33; 0,56; 1	0,05; 0,18; 0,34
$\Psi_{\lambda}^{ex*}$ , $\lambda = 1, 2,$ $3, \dots$ , отн. ед.	1; 1; 0,75; 0,52	1; 1; 0,81; 0,51	1; 1; 0,88; 0,74; 0,54	1; 1; 1; 0,84; 0,64	1; 1; 1; 0,82; 0,67	1; 1; 1; 0,64; 0,42	1; 0,91; 0,82
Среднее значение степени извлечения кислорода $\bar{\eta}^*$ , отн. ед.	79,4	78,0	77,6	76,3	73,3	60,0	5,5
$\underline{c}_{O_2}^{out}$ , об. %	40	50	60	70	81,3	91,5	95,5
$\underline{G}^{out}$ , нл/мин	4,1	3,2	2,6	2,3	2	2	1,3

### 3.4. Результаты решения задачи оптимизации (3.2) – (3.8) при

$$\underline{c}_{O_2}^{\text{out}} = 90 \text{ об. \%}, \underline{G}^{\text{out}} = 0,5 \dots 2,0 \text{ нл/мин установки КБА}$$

$$\text{и } v_g^+ = 0,22 \text{ м/с}$$

Варьируемые переменные	$\underline{G}^{\text{out}}$ , нл/мин			
	0,5	1,0	1,5	2,0
$\tau_{\text{ads}}^*$ , с	4,5	5,1	5,0	4,9
$P_w^* \times 10^{-5}$ Па	3,5	3,6	3,9	4,6
$\theta^*$ , отн. ед.	2,2	1,8	1,6	1,3
$\Psi_{\lambda}^{\text{inl}*}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	0,13; 0,27; 0,56; 1	0,13; 0,26; 0,52; 1	0,11; 0,22; 0,42; 0,81; 1	0,11; 0,19; 0,33; 0,56; 1
$\Psi_{\lambda}^{\text{ex}*}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	1; 1; 0,45; 0,33	1; 1; 0,61; 0,44	1; 1; 0,78; 0,53; 0,41	1; 1; 1; 0,64; 0,42
Среднее значение степени извлечения кислорода $\bar{\eta}^*$ , отн. ед.	18,6	34,2	49,4	60,0
$\underline{c}_{O_2}^{\text{out}}$ , об. %	90	90	90,1	91,5
$\underline{G}^{\text{out}}$ , нл/мин	0,6	1,0	1,5	2,0

Из анализа результатов решения задачи оптимизации режимов циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха в постановке (3.2) – (3.8), представленных в табл. 3.4, следует, что при увеличении заданного значения  $\underline{G}^{\text{out}}$  производительности установки КБА от 0,5 до 2,0 нл/мин среднее значение степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  и давление  $P_w^*$  на стадии адсорбции увеличиваются от  $\bar{\eta}^* = 18,6$  до  $\bar{\eta}^* = 60\%$  и от  $P_w^* = 3,5 \times 10^5$  до  $P_w^* = 4,6 \times 10^5$  Па соответственно, а коэффициент обратного потока  $\theta^*$  уменьшается от  $\theta^* = 2,2$  до  $\theta^* = 1,3$  отн. ед.

Численные исследования циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей на примере разделения атмосферного воздуха и концентрирования кислорода показали, что резкое открытие впускных клапанов приводит к скачкообразному увеличению скорости воздушного потока (аэродинамическому удару) в «лобовом» слое адсорбента, что приводит к пылению и разрушению гранулированного адсорбента, преждевременному выходу из строя клапанов и периферийного оборудования установки КБА, снижению качества ее функционирования.

Анализ результатов исследования решения задачи оптимизации режимов функционирования установки КБА в постановке (3.2) – (3.8) показал, что:

1) при требуемых значениях производительности 2 нл/мин установки КБА и чистоты 40...60 об. % продуктового кислорода среднее значение степени извлечения кислорода составляет ~78%, а при 60...80 об. % – ~75%;

2) в случае необходимости обеспечения чистоты кислорода ~90 об. % при заданной производительности  $\underline{G}^{\text{out}} = 2$  нл/мин среднее значение степени извлечения уменьшается до 60%;

3) в случае увеличения заданной чистоты  $\underline{c}_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  продуктового газа выше 90 об. % резко снижаются среднее значение степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  и производительность  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки КБА, например при  $\underline{c}_{\text{O}_2}^{\text{out}} = 95,5$  об. % имеем  $\bar{\eta}^* = 5,5\%$  и  $\underline{G}^{\text{out}} = 1,3$  нл/мин.

### 3.5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ РАБОТЫ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРОДА

Задача поиска оптимальных режимов  $u^* = \{\tau_{\text{ads}}^*, P_w^*, \theta^*\}$  функционирования четырехадсорберной установки КБА решалась для типового ряда установок КБА напорного и вакуум-напорного типа при давлениях  $P_{\text{des}}^{\text{in}} = 10^5$  Па и  $0,5 \times 10^5 \leq P_{\text{des}}^{\text{in}} \leq 1 \times 10^5$  Па на стадии десорбции соответственно и различных значениях предельной производительности  $\underline{G}^{\text{out}} = 50, 100, 200, 400, 600$  нл/мин установки КБА. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов работы циклического адсорбционного процесса разделения синтез-газа и извлечения водорода в постановке (3.2) – (3.8) представлены в табл. 3.5.

**3.5. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов работы циклического адсорбционного процесса разделения синтез-газа и извлечения водорода в постановке (3.2) – (3.8)**

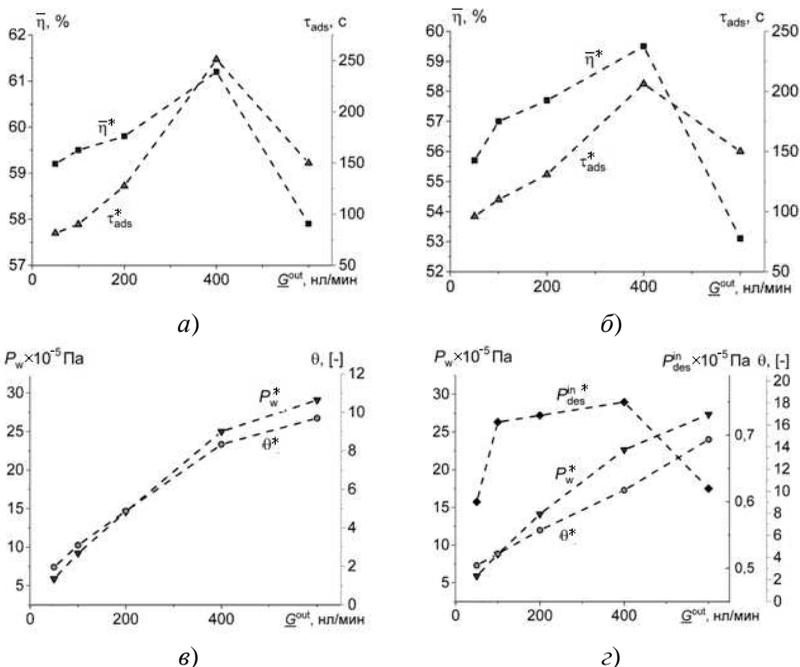
Состав исходной водородсодержащей смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – CO
Тип адсорбента	13X
Предельный адсорбционный объем $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,262
Параметр $B \times 10^6$ уравнения Дубинина–Астахова, 1/К <sup>2</sup>	2,2
<i>Конструктивные параметры</i>	
Количество адсорберов в установке КБА, шт.	4
Внутренний диаметр адсорбера $D_A^{int}$ , м	0,15
Высота насыпного слоя адсорбента $L$ , м	0,9
Диаметр $d_{gr}$ гранулы адсорбента, мм	1,5
Пропускная способность $K_v$ клапанов, л/мин	20
Объем $V_{res}$ ресивера, л	10
<i>Предельные значения ограничений по</i>	
концентрации $\underline{c}_{O_2}^{out}$ водорода, об. %	99,99
производительности $\underline{G}^{out}$ установки КБА, нл/мин	50, 100, 200, 400, 600
скорости $v_g^+$ в лобовом слое адсорбента, м/с	0,22
<i>Режимные переменные</i>	
Длительность $\tau_{ads}$ стадии адсорбции, с	1...300
Давление $P_w$ на выходе компрессора, Па	$(5...30) \times 10^5$
Давление $P_{des}^{in}$ на стадии десорбции, Па	$(0,5...1,01325) \times 10^5$

Продолжение табл. 3.5

Состав исходной водородсодержащей смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – CO
Коэффициент $\theta$ обратного потока, отн. ед.	1...15
Степень открытия клапанов $\Psi_{\lambda}^{\text{inl}}$ , $\Psi_{\lambda}^{\text{ex}}$ , $\Psi_{\lambda}^{\text{eq}}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	0...1
<i>Неопределенные параметры</i>	
Концентрации $c^{\text{in}}$ компонентов исходной газовой смеси, об. %:	
водорода $c_{\text{H}_2}^{\text{in}}$	58±10
диоксида углерода $c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$	37±10
оксида углерода $c_{\text{CO}}^{\text{in}}$	5
Температура $T_g^{\text{in}}$ исходной водородсодержащей смеси, К	298...323
Давление $P_1^{\text{out}} \times 10^{-5}$ на отводном выходе установки, Па	$(0,5...1,01325) \times 10^5$

На рисунке 3.2 представлены графики зависимости оптимальных средних значений степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  и режимных переменных  $u^* = \{\tau_{\text{ads}}^*, P_w^*, \theta^*\}$  при ограничениях по чистоте  $c_1^{\text{out}} = 99,99$  об. % продуктового водорода и производительности  $G^{\text{out}}$  в диапазоне изменения 50...600 нл/мин напорной (рис. 3.2, а, в) и вакуум-напорной (рис. 3.2, б, г) установки КБА соответственно.

Анализ графиков на рис. 3.2, а, б показывает, что при увеличении производительности  $G^{\text{out}}$  установок КБА (организованных по напорной и вакуум-напорной схемам функционирования) от 50 до 600 нл/мин оптимальное среднее значение степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  вначале увеличивается (для установки КБА с напорной схемой – от 59,2 до 61,2%; для установки КБА с вакуумной десорбцией – от 55,6 до 59,5% при



**Рис. 3.2. Результаты решения задачи оптимизации (3.2) – (3.8) при различных значениях предельной чистоты  $c_{1}^{out} \geq 99,99$  об. % водорода и производительности  $G^{out}$  установки КБА:**

*a, в* – напорная схема; *б, з* – вакуум-напорная схема

$G^{out} \sim 400$  нл/мин) и затем при  $G^{out} > 400$  нл/мин падает (рис. 3.2, *a, б*). Аналогичным образом изменяются и режимные переменные  $u^* = \{\tau_{ads}^*, P_w^*, \theta^*\}$ . Повышение производительности установки КБА связано с увеличением длительности  $\tau_c$  цикла адсорбция–десорбция, давления  $P_w$  на выходе компрессора и коэффициента обратного потока  $\theta$ , что приводит к увеличению энергетических затрат на осуществление технологического процесса адсорбционного разделения синтез-газа и извлечения водорода.

Для обеспечения заданной чистоты продуктового водорода  $c_{H_2}^{out} = 99,99$  об. % и производительности  $G^{out} = 400$  нл/мин установок КБА (рис. 3.2) необходимо реализовать следующие оптимальные значе-

ния режимных переменных: для установки КБА с напорной схемой – длительность стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}^* = 253$  с, давление  $P_w^* = 25,0 \times 10^5$  Па на выходе компрессора, коэффициент  $\theta^*$  обратного потока на регенерацию адсорбента  $\theta^* = 8,6$ ; при этом среднее значение степени извлечения  $(\bar{\eta}^*)_p$  водорода составит  $\sim 61,2\%$  (рис. 3.2, а, в); для установки КБА с вакуум-напорной схемой – давление  $P_w^* = 22,5 \times 10^5$  Па на выходе компрессора, длительность стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}^* = 211$  с, коэффициент  $\theta^*$  обратного потока на регенерацию адсорбента  $\theta^* = 10$ ; при этом среднее значение степени извлечения  $(\bar{\eta}^*)_v$  водорода составит  $\sim 59,5\%$  (рис. 3.2, б, з).

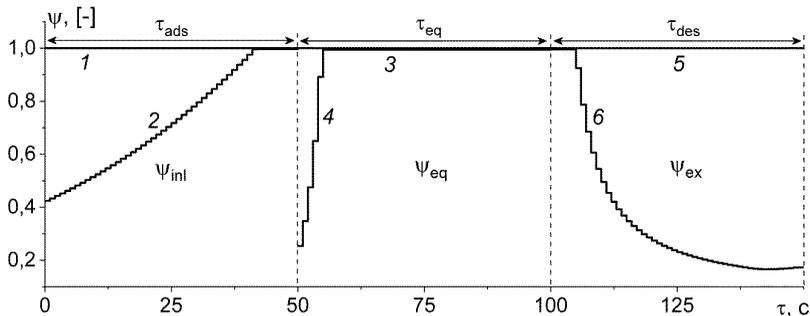
Из литературных данных известно [132, 168, 271, 272], что схемы с вакуумной десорбцией более экономичны и позволяют обеспечить повышенную степень извлечения по сравнению с установками КБА, организованными по напорной схеме функционирования. Однако представленные на рис. 3.9, б, з результаты свидетельствуют об обратном, что, на наш взгляд, связано с введением ограничения по скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента в целях предохранения адсорбента от истирания. Наличие такого ограничения приводит к необходимости осторожного (ступенчатого) изменения во времени степени открытия клапанов установки, что снижает нагрузку по сырью и «тормозит» процессы адсорбции и десорбции в слое адсорбента.

Наличие экстремума по степени извлечения (график на рис. 3.2, а) позволяет определить оптимальную производительность установки КБА (в нашем примере  $\underline{G}^{\text{out}} = 400$  нл/мин), которую необходимо обеспечивать при заданном сочетании конструктивных параметров  $L$ ,  $D_A^{\text{int}}$ ,  $K_v$  и при которой достигается максимальное среднее значение  $\bar{\eta}^*$  степени извлечения водорода.

На рисунках 3.3 – 3.6 представлены программы изменения во времени степеней открытия впускного ( $\psi^{\text{inl}}$ ), сбросного ( $\psi^{\text{ex}}$ ) и клапана выравнивания давления ( $\psi^{\text{eq}}$ ) в адсорберах установки КБА с напорной и вакуум-напорной схемами.

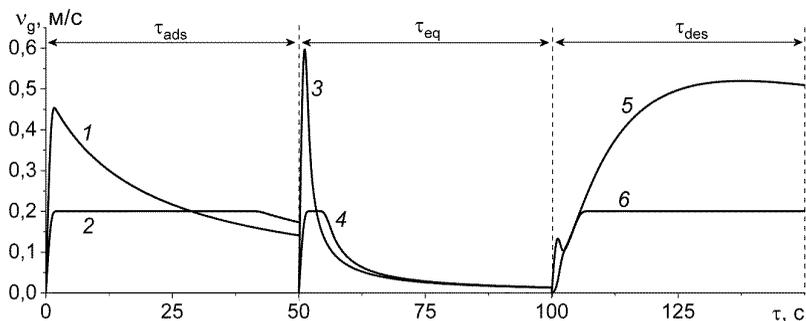
Анализ результатов вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимизации режимов работы адсорбционного разделения синтез-газа и извлечения водорода в постановке (3.2) – (3.8) позволяет сделать следующие выводы:

1) учет ограничения по скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента в целях предохранения адсорбента от истирания при-



**Рис. 3.3. Динамика степени открытия впускного  $\psi^{inl}$ ; выпускного  $\psi^{ex}$ ; клапана выравнивания давлений  $\psi^{eq}$  в адсорберах установки КБА с напорной схемой,  $G^{out} = 400$  нл/мин:**

1, 3, 5 – при скачкообразном открытии клапанов;  
2, 4, 6 – при ступенчатом открытии клапанов

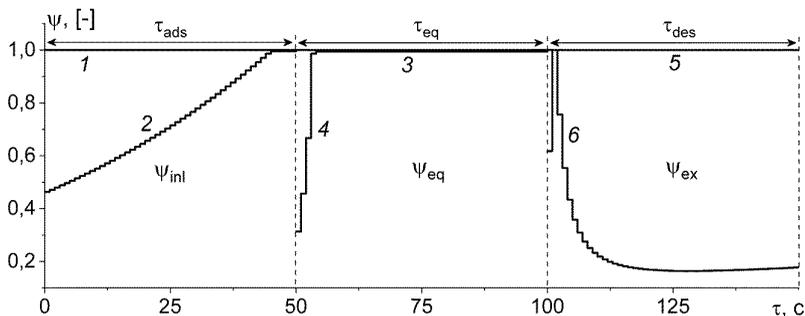


**Рис. 3.4. Динамика скорости потока газовой смеси в «лобовом» слое адсорбента в установке КБА с напорной схемой,  $G^{out} = 400$  нл/мин:**

1, 3, 5 – при скачкообразном открытии клапанов;  
2, 4, 6 – при ступенчатом открытии клапанов

водит к необходимости осторожного (ступенчатого) открытия регулирующих клапанов установки, что приводит к снижению в среднем на  $\sim 3...10\%$  степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  водорода в установках КБА с вакуумной десорбцией по сравнению с напорной схемой установки КБА;

2) учет неопределенности в исходных данных приводит к снижению технико-экономических показателей функционирования установки КБА, что особенно заметно при производительности установки КБА менее 300 нл/мин и более 500 нл/мин;

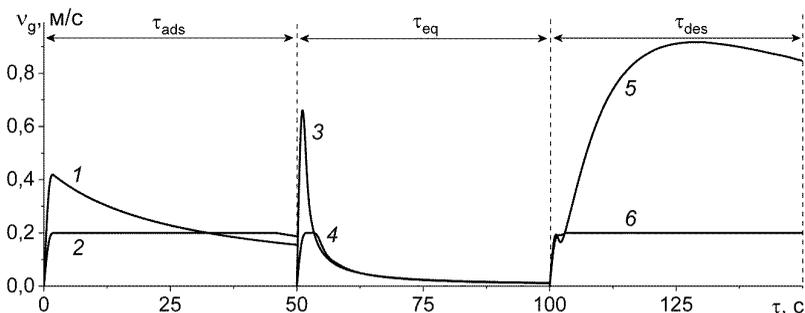


**Рис. 3.5.** Динамика степени открытия впускного ( $\psi^{\text{inl}}$ ); выпускного ( $\psi^{\text{ex}}$ ); клапана выравнивания давлений  $\psi^{\text{eq}}$  в адсорберах установки КБА

с вакуумной десорбцией,  $\underline{G}^{\text{out}} = 400$  нл/мин:

1, 3, 5 – при скачкообразном открытии клапанов;

2, 4, 6 – при ступенчатом открытии клапанов



**Рис. 3.6.** Динамика скорости потока в лобовом слое адсорбента

в установке КБА с вакуумной десорбцией,  $\underline{G}^{\text{out}} = 400$  нл/мин:

1, 3, 5 – при скачкообразном открытии клапанов;

2, 4, 6 – при ступенчатом открытии клапанов

3) решение оптимизационной задачи позволяет определить оптимальную производительность установки КБА, при которой обеспечиваются максимальные средние значения степени извлечения водорода:  $(\bar{\eta}^*)_p = 61,2\%$  в установке КБА с напорной схемой и  $(\bar{\eta}^*)_v = 59,5\%$  в установке КБА с вакуумной десорбцией, заданные значения чистоты  $c_{\text{H}_2}^{\text{out}} = 99,99$  об. % водорода и производительности  $\underline{G}^{\text{out}} = 400$  нл/мин установки КБА, ресурсосбережение адсорбента.

### 3.6. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УСТАНОВКИ АДСОРБЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Исходные данные для решения задачи оптимального проектирования двухадсорберной установки КБА для обогащения воздуха кислородом приведены в табл. 3.6.

#### 3.6. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимального проектирования двухадсорберной установки КБА обогащения воздуха кислородом в постановке (3.2) – (3.8)

Исходные данные задачи	Значения
Состав исходной газовой смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – Ar
Тип адсорбента	13X
Предельный адсорбционный объем $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,262
Параметр $B \times 10^6$ уравнения Дубинина– Радушкевича, 1/К <sup>2</sup>	2,2
<i>Конструктивные параметры</i>	
Количество адсорберов в установке КБА, шт.	2
Внутренний диаметр $D_A^{\text{int}}$ обечайки адсорбера, м	$0,02 \leq D_A^{\text{int}} \leq 0,15$
Высота $L$ слоя адсорбента, м	$0,15 \leq L \leq 0,80$
Диаметр гранулы $d_{gr}$ адсорбента, мм	$1,0 \leq d_{gr} \leq 2,5$
Пропускная способность $K_v$ клапанов, л/мин	$5 \leq K_v \leq 20$
Объем $V_{\text{res}}$ ресивера, л	2
<i>Предельные значения ограничений по</i>	
концентрации $c_{\text{O}_2}^{\text{out}}$ кислорода, об. %	40; 65; 90
производительности $\underline{G}^{\text{out}}$ установки КБА, нл/мин	1; 2; 4

Исходные данные задачи	Значения
скорости $v_g^+$ в лобовом слое адсорбента, м/с	0,22
<i>Режимные переменные</i>	
Длительность $\tau_{\text{ads}}$ стадии адсорбции, с	1...120
Давление $P_w$ на выходе компрессора, Па	$(2...6) \times 10^5$
Давление $P_{\text{des}}^{\text{in}}$ на стадии десорбции, Па	$1,01325 \times 10^5$
Коэффициент $\theta$ обратного потока, отн. ед.	0...6
Степень открытия клапанов $\psi_\lambda^{\text{inl}}$ , $\psi_\lambda^{\text{ex}}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	0...1
<i>Неопределенные параметры</i>	
Концентрации $c^{\text{in}} = c_{\text{env}}$ компонентов исходной газовой смеси, об. % :	
кислорода $c_{\text{O}_2}^{\text{in}}$	20±1
азота $c_{\text{N}_2}^{\text{in}}$	78±1
аргона и примесей $c_{\text{Ar}}^{\text{in}}$	1
Температура $T_g^{\text{in}} = T_{\text{env}}$ исходной газовой смеси, К	293...303
Давление $(P_1^{\text{out}} = P_{\text{env}}) \times 10^{-5}$ на отводном выходе установки, Па	0,5...1,0

В качестве критерия оптимальности проектирования выберем прибыль  $\varphi$  [\$], получаемую от производства продуктового газа (воздуха, обогащенного кислородом) в течение десятилетнего жизненного цикла установки КБА и которая может быть рассчитана согласно формуле, предложенной в работе [19].

На рисунке 3.7 представлены результаты решения задачи оптимального проектирования двухадсорберной установки КБА обогащения воздуха кислородом в постановке (3.2) – (3.8).

Анализ графиков, представленных на рис. 3.7, показывает, что увеличение концентрации  $c_{O_2}^{out}$  кислорода на выходе установки КБА от 40 до 90 об. % в основном достигается за счет увеличения основных конструктивных размеров установки в  $\sim 1,7$  раза и пропускной способности клапанов в  $\sim 1,5$  раза (рис. 3.7, в). При этом давление на выходе компрессора  $P_w^*$ , средние значения степени извлечения  $\bar{\eta}^*$  кислорода и прибыли  $\bar{\varphi}^*$  снижаются (рис. 3.7, а).

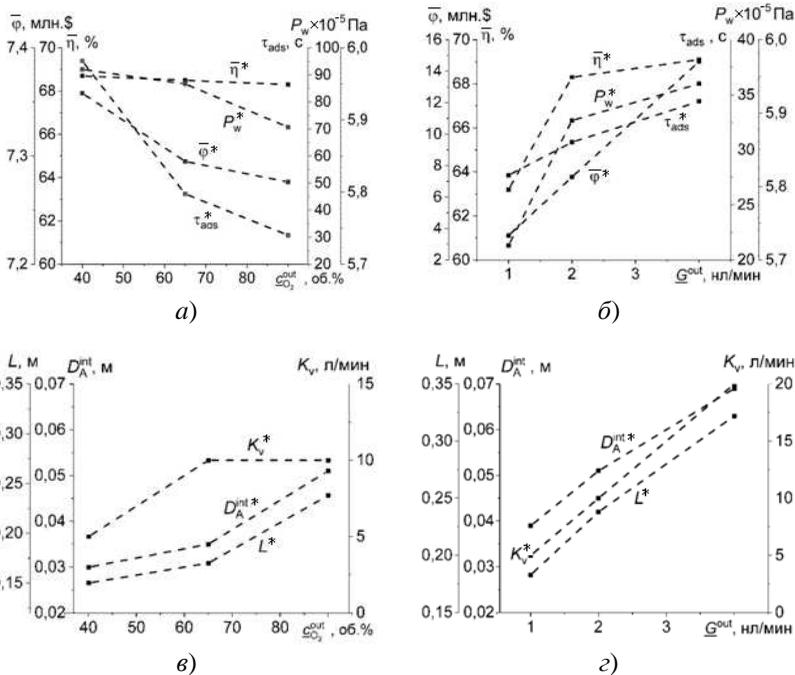


Рис. 3.7. Оптимальные значения режимных (а, б) и конструктивных (в, з) параметров при различных предельных значениях:

а – концентрации  $c_{O_2}^{out}$  продуктового кислорода и

производительности  $G^{out} = 2$  нл/мин установки КБА;

б – производительности установки  $G^{out}$  и  $c_{O_2}^{out} = 90$  об. %

Увеличение производительности  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки КБА от 1 до 4 нл/мин достигается прежде всего за счет увеличения конструктивных размеров установки (рис. 3.7, з): внутренний диаметр  $D_A^{\text{int}*}$  обечайки адсорбера и высота  $L^*$  слоя адсорбента в среднем увеличиваются в 1,85 раза, а пропускная способность  $K_v^*$  клапанов – в 4 раза; при этом давление  $P_w^*$  на выходе компрессора увеличивается незначительно (с  $5,72 \cdot 10^5$  до  $5,94 \cdot 10^5$  Па); продолжительность стадии адсорбции  $\tau_{\text{ads}}^*$  возрастает на 25% (от 27 до 34 с), а средние значения степени извлечения кислорода  $\bar{\eta}^*$  и прибыли  $\bar{\varphi}^*$  от производства продуктового кислорода повышаются на 10% и в 4,5 раза соответственно (рис. 3.7, а).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при одном и том же предельном значении производительности  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки КБА увеличение требуемой концентрации кислорода  $\underline{c}_{O_2}^{\text{out}}$  приводит к незначительному (менее 5%) уменьшению получаемой прибыли  $\bar{\varphi}^*$ . При увеличении производительности  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки прибыль возрастает пропорционально (рис. 3.7, б). Следовательно, при одной и той же производительности  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки КБА экономичнее получать продуктовый кислород более высокой чистоты.

Сравним по эффективности два концентратора кислорода:

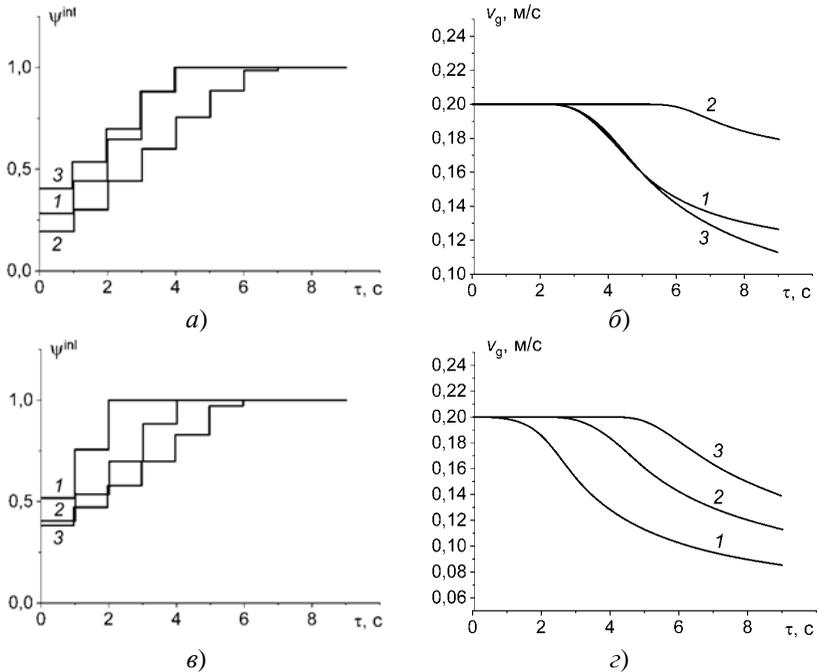
1) с производительностью  $\underline{G}^{\text{out}} = 2$  нл/мин и концентрацией  $\underline{c}_{O_2}^{\text{out}} = 90$  об. % продуктового кислорода;

2) с заданной производительностью  $\underline{G}^{\text{out}} = 2$  нл/мин и концентрацией  $\underline{c}_{O_2}^{\text{out}} = 40$  об. % продуктового кислорода.

Особенностью концентраторов кислорода является возможность разбавления выходящего из установки КБА газовоздушного потока с высокой концентрацией кислорода до заданной концентрации путем смешения с предварительно отфильтрованным атмосферным воздухом. При разбавлении выходного потока в варианте 1) будет получена смесь с концентрацией 40 об. % и расходом 7,26 нл/мин, а в варианте 2) – смесь с концентрацией 40 об. % и расходом 2 нл/мин. Таким образом, производительность установки КБА (при реализации варианта 1) возрастет в 3,6 раза при незначительном 1...2% увеличении затрат, обу-

словленных необходимостью подачи дополнительного отфильтрованного воздуха при атмосферном давлении.

На рисунке 3.8, *a, в* представлены законы изменения во времени  $\tau \in [0, \tau_{\text{ads}}]$  степени открытия впускных клапанов установки КБА, а на рис. 3.8, *б, г* – соответствующие им скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента при выполнении ограничений на заданные значения чистоты  $\underline{c}_{\text{O}_2}^{\text{out}}$  и производительности  $\underline{G}^{\text{out}}$  установки КБА.



**Рис. 3.8. Программы изменения во времени степени открытия впускных клапанов установки (*a, в*) и динамика изменения скорости потока в «лобовом» слое адсорбента (*б, г*) при оптимальных значениях конструктивных и режимных параметров:**

*a, б* –  $\underline{G}^{\text{out}} = 2$  нл/мин,  $\underline{c}_{\text{O}_2}^{\text{out}} = 90$  об. % (кусочно-постоянная функция 1), 65 об. % (кусочно-постоянная функция 2), 40 об. % (кусочно-постоянная функция 3); *в, г* –  $\underline{c}_{\text{O}_2}^{\text{out}} = 90$  об. %,  $\underline{G}^{\text{out}} = 1$  нл/мин (кусочно-постоянная функция 1), 2 нл/мин (кусочно-постоянная функция 2), 4 нл/мин (кусочно-постоянная функция 3)

Из анализа графиков на рис. 3.8 следует, что при уменьшении  $\underline{c}_{O_2}^{out}$  от 90 до 65 об. % требуется достаточно осторожное открытие клапанов (кусочно-постоянная функция 2) (рис. 3.8, а), поскольку при неизменной величине пропускной способности  $K_v$  клапанов уменьшается диаметр адсорбера  $D_A^{int*}$  от 0,051 до 0,035 м, а при уменьшении  $\underline{c}_1^{out}$  от 65 до 40 об. % возможно более резкое открытие клапанов (кусочно-постоянная функция 3) (рис. 3.8, а), поскольку  $K_v^*$  уменьшается в 2 раза (от 10 до 5 л/мин), а внутренний диаметр  $D_A^{int*}$  обечайки адсорбера уменьшается незначительно (от 0,035 до 0,030 м).

Анализ графиков на рис. 3.8 свидетельствует о том, что полученные при решении задачи (3.2) – (3.8) оптимальные программы изменения во времени  $\tau \in [0, \tau_{ads}]$  степени открытия клапанов установки КБА во времени позволяют обеспечивать «безопасную» скорость газового потока  $v_g < v_g^+ = 0,22$  м/с в «лобовом» слое адсорбента (рис. 3.8, б, з); при увеличении  $\underline{G}^{out}$  (1, 2, 4 нл/мин) необходимо более плавное изменение степени открытия клапанов (кусочно-постоянные функции 1, 2 и 3 на рис. 3.8, в) для выполнения ограничения  $v_g < v_g^+ = 0,22$  м/с по скорости газового потока в «лобовом» слое адсорбента.

Исходные данные для решения задачи оптимального проектирования четырехадсорберной установки КБА для извлечения водорода с чистотой 99,99 об. % приведены в табл. 3.7.

### 3.7. Исходные данные для проведения вычислительных экспериментов по исследованию задачи оптимального проектирования четырехадсорберной установки КБА для извлечения водорода в постановке (3.2) – (3.8)

Состав исходной водородсодержащей смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – CO
Тип адсорбента	13X
Предельный адсорбционный объем $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0,262
Параметр $B \times 10^{-6}$ уравнения Дубинина–Астахова, 1/K <sup>2</sup>	2,2

Продолжение табл. 3.7

Состав исходной водородсодержащей смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – CO
<i>Конструктивные параметры</i>	
Количество адсорберов в установке КБА, шт.	4
Внутренний диаметр адсорбера $D_A^{int}$ , м	$0,05 \leq D_A^{int} \leq 0,35$
Высота насыпного слоя адсорбента $L$ , м	$0,6 \leq L \leq 2,2$
Диаметр $d_{gr}$ гранулы адсорбента, мм	$1,0 \leq d_{gr} \leq 2,5$
Пропускная способность $K_v$ клапанов, л/мин	$15 \leq K_v \leq 60$
Объем $V_{res}$ ресивера, л	20
<i>Предельные значения ограничений по</i>	
концентрации $c_{H_2}^{out}$ водорода, об. %	99,99
производительности $\underline{G}^{out}$ установки КБА, нл/мин	100, 300, 500, 1000, 1500, 2000
скорости $v_g^+$ в лобовом слое адсорбента, м/с	0,22
<i>Режимные переменные</i>	
Длительность $\tau_{ads}$ стадии адсорбции, с	$1 \leq \tau_{ads} \leq 500$
Давление $P_w$ на выходе компрессора, Па	$5 \times 10^5 \leq P_w \leq 30 \times 10^5$
Давление $P_{des}^{in}$ на стадии десорбции, Па	$0,5 \times 10^5 \leq P_{des}^{in} \leq 1,01325 \times 10^5$
Коэффициент $\theta$ обратного потока, отн. ед.	$1 \leq \theta \leq 20$
Степень открытия клапанов $\psi_\lambda^{inl}$ , $\psi_\lambda^{ex}$ , $\psi_\lambda^{eq}$ , $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ , отн. ед.	0...1

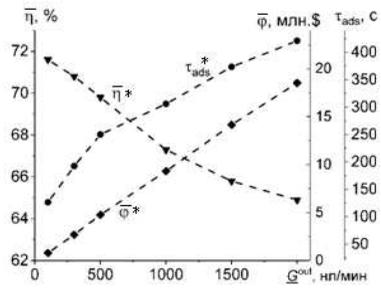
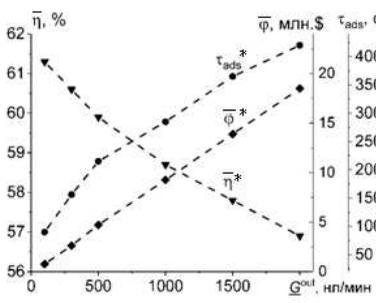
Состав исходной водородсодержащей смеси, $k = 1, 2, 3$	1 – H <sub>2</sub> , 2 – CO <sub>2</sub> , 3 – CO
<i>Неопределенные параметры</i>	
Концентрации $c^{\text{in}}$ компонентов исходной газовой смеси, об. %: водорода $c_{\text{H}_2}^{\text{in}}$ диоксида углерода $c_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$ оксида углерода $c_{\text{CO}}^{\text{in}}$	$48 \leq c_{\text{H}_2}^{\text{in}} \leq 68$ $27 \leq c_{\text{CO}_2}^{\text{in}} \leq 47$ $c_{\text{CO}}^{\text{in}} = 5$
Температура $T_g^{\text{in}}$ исходной водородсодержащей смеси, К	$298 \leq T_g^{\text{in}} \leq 323$
Давление $P_1^{\text{out}} \times 10^{-5}$ на отводном выходе установки, Па	$0,5 \leq P_1^{\text{out}} \leq 1,01325$

В качестве критерия оптимальности проектирования выберем прибыль  $\bar{\varphi}$  [\$], получаемую от производства продуктового газа (водорода) в течение десятилетнего жизненного цикла установки КБА и которая может быть рассчитана согласно формуле, предложенной в работе [19].

На рисунке 3.9 представлены результаты решения задачи оптимального проектирования четырехадсорберной установки КБА разделения синтез-газа и извлечения водорода в постановке (3.2) – (3.8).

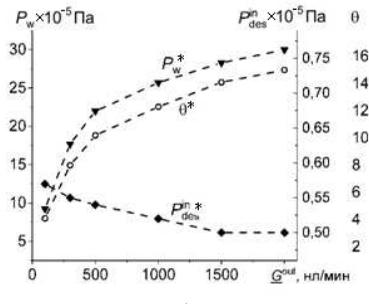
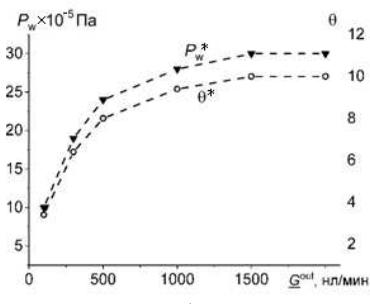
Анализ графиков на рис. 3.9, *а, б* показывает, что при увеличении производительности установки КБА среднее значение прибыли  $\bar{\varphi}$  от эксплуатации установки пропорционально возрастает, а степень извлечения  $\bar{\eta}$  уменьшается. При этом возрастает величина коэффициента обратного потока  $\theta$  и давления  $P_w$ , создаваемого компрессором на стадии адсорбции.

Во всех случаях наблюдаемое повышение производительности установки КБА связано с увеличением давления  $P_w$  на выходе компрессора и коэффициента  $\theta$  обратного потока (соответственно, увеличивается мощность компрессора и энергозатраты на осуществление процесса), а также сокращением длительности цикла (уменьшением  $\tau_{\text{ads}}$ ).



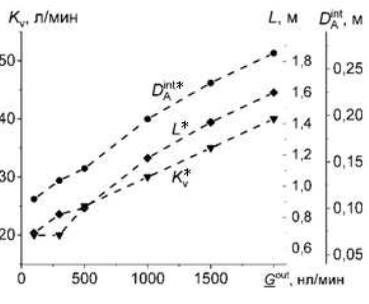
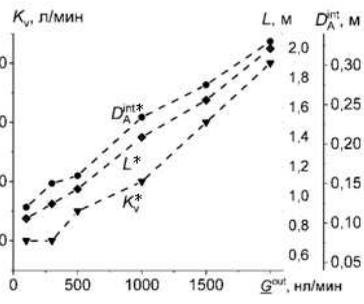
а)

б)



в)

з)



д)

е)

**Рис. 3.9.** Оптимальные значения средних значений прибыли  $\bar{\varphi}$  и степени извлечения  $\bar{\eta}$  водорода (рис. 3.9, а, б); режимных переменных  $u$  (рис. 3.9, в, з) и конструктивных параметров  $d$  (рис. 3.9, д, е) при различных предельных значениях производительности  $G^{out}$  установок КБА и чистоты  $c_{H_2}^{out} = 99,99$  об. % продуктового водорода для установок КБА с напорной (а, в, д) и вакуум-напорной (б, з, е) схемами организации

Использование вакуум-напорной схемы организации процесса концентрирования водорода обеспечивает повышение в среднем на ~1% прибыли от эксплуатации установки КБА за счет увеличения степени извлечения водорода на ~12...15%, и, кроме того, габариты вакуум-напорной установки могут быть уменьшены на ~10... 12% (рис. 3.9).

Отметим, что оптимальное проектирование промышленных установок КБА в условиях неопределенности приводит к уменьшению величины прибыли  $\bar{\varphi}$  в среднем на ~10...15%, что объясняется необходимостью повышения давления  $P_w$  на ~5...7% и коэффициента обратного потока  $\theta$  на ~ 10...20%.

В заключение данного параграфа можно констатировать, что решение задачи оптимального проектирования в условиях частичной неопределенности исходных данных приводит к вполне обоснованному запасу потенциального технического ресурса установки КБА для разделения и очистки газовых смесей, необходимого для компенсации влияния случайного изменения неопределенных параметров в заданных пределах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

Впервые разработана методология исследования и проектирования ресурсосберегающих установок адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением, обеспечивающая оптимальное (в смысле заданного технико-экономического критерия) и безопасное функционирование установок КБА в условиях частичной неопределенности исходных данных для проектирования – система принципов и подходов исследовательской деятельности, на которые опирается исследователь в ходе получения и разработки знаний при создании (проектировании) и исследовании ресурсосберегающих химико-технологических систем и, в частности, установок КБА для разделения и очистки многокомпонентных газовых смесей; средства и методы логической структуры организации научного исследования проектируемых установок КБА; процедура построения математических моделей циклических технологических процессов и установок КБА; метод математического моделирования динамики циклических адсорбционных процессов и установок разделения газовых смесей (атмосферного воздуха, синтез-газа), учитывающий влияние процессов массо- и теплопереноса в газовой и твердой фазах на кинетику диффузионного переноса адсорбтива (азота, кислорода, моно- и диоксида углерода, водорода) в пределах единичного адсорбера, неопределенных параметров (состава, температуры и давления исходной газовой смеси) и возмущающих воздействий на выходные переменные установки КБА, а также взаимовлияние всех устройств (адсорберов, компрессора, ресивера, запорно-регулирующей арматуры), входящих в состав технологической схемы установки КБА; формализованная постановка задачи оптимального (с использованием технологических и экономических критериев) проектирования ресурсосберегающих циклических установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей с учетом выполнения требований технологического регламента по чистоте извлекаемого (концентрируемого) продуктового газа, производительности установки КБА, затратам электроэнергии для компрессорного оборудования и ресурсосбережению гранулированного адсорбента при наличии частичной неопределенности в исходных данных для проектирования.

Экспериментально доказано, что при адсорбционном разделении атмосферного воздуха и синтез-газа скорость циклических процессов адсорбция–десорбция могут лимитировать как внутреннее, так и внешнее диффузионные сопротивления. Определены коэффициенты массоотдачи и массопроводности (диффузии) компонентов разделяе-

мых газовых смесей (атмосферного воздуха и синтез-газа) по экспериментально полученным кривым кинетики, которые используются в кинетических расчетах и численном исследовании свойств и режимов циклического процесса адсорбционного разделения газовых смесей. Предложены скорректированные критериальные уравнения для расчета в первом приближении коэффициентов массоотдачи из газовой фазы в адсорбент и обратно по кислороду, азоту, водороду, моно- и диоксиду углерода при реализации циклических адсорбционно-десорбционных процессов. Экспериментальным методом установлена «критическая» скорость газового потока, при которой начинается интенсивное истирание слоя гранулированного адсорбента.

С использованием метода математического моделирования предложен подход для определения допустимых диапазонов изменения режимных переменных и конструктивных параметров, обеспечивающий обоснованный баланс между полнотой математической модели (учет отдельных механизмов массо- и теплопереноса) и точностью проектирования установок КБА. Данный подход позволяет обеспечить требуемую точность проектирования установок КБА при обеспечении наименьших затрат времени на расчеты и проведение экспериментальных исследований.

Сформулированы и решены задачи оптимизации режимов функционирования и оптимального проектирования ресурсосберегающих установок обогащения воздуха кислородом, разделения синтез-газа и концентрирования водорода при частичной неопределенности исходной информации. Предлагаемый в монографии новый подход к аппаратурно-технологическому оформлению энерго- и ресурсосберегающих установок адсорбционного газоразделения представляет рациональную основу для выбора коэффициента запаса технического ресурса проектируемой установки КБА, обеспечивающего ее нормальное функционирование (выполнение требований технологического регламента по концентрации целевого компонента и производительности установки) независимо от незнания точных значений неопределенных параметров, задаваемых интервалами возможных значений.

Результаты, полученные в монографии, могут быть использованы для интенсификации действующих циклических адсорбционных процессов и установок, получения высокочистых газов по способу КБА, при проектировании и исследовании промышленных установок КБА для разделения и очистки многокомпонентных газовых смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Ackley, M. W. Medical Oxygen Concentrators: a Review of Progress in Air Separation Technology / M. W. Ackley // *Adsorption*. – 2019. – No. 25(8). – Pp. 1437–1474. – DOI : 10.1007/s10450-019-00155-w
2. Review on Simulation, Optimization and Control of Pressure Swing Adsorption / W.-R. Shi, C.-X. Tian, Z.-Y. Ding, Z.-Y. Han, D.-H. Zhang // *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*. – 2018. – No. 32(1). – Pp. 8 – 15. – DOI : 10.3969/j.issn.1003-9015.2018.01.002
3. Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – New York, 1993. – 189 p.
4. Marcinek, A. Performance Determination of High-purity N<sub>2</sub>-PSA-plants / A. Marcinek, J. Guderian, D. Bathen // *Adsorption*. – 2020. – No. 26(7). – Pp. 1215–1226. – DOI : 10.1007/s10450-020-00204-9
5. 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. Journal Chem. Eng.* – 2019. – No. 27(8). – Pp. 1870 – 1878. – DOI : 10.1016/j.cjche.2018.11.022
6. Optimization and Analysis of the VPSA Process for Industrial-scale Oxygen Production / Z. Ding, Z. Han, Q. Fu, Y. Shen, C. Tian, D. Zhang // *Adsorption*. – 2018. – No. 24(5). – Pp. 499 – 516.
7. Optimization of Hydrogen Purification Performance of Layered Bed Pressure Swing Adsorption. Wuhan Ligong Daxue Xuebao (Jiaotong Kexue Yu Gongcheng Ban) / C. Li, J. Xiao, B. Pierre, C. Richard // *Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science and Engineering)*. – 2020. – No. 44(4). – Pp. 753 – 759. – DOI : 10.3963/j.issn.2095-3844.2020.04.032
8. Single-Stage Vacuum Pressure Swing Adsorption for Producing High-Purity / D. Ferreira, P. Bárçia, R. D. Whitley, A. Mendes // *Oxygen from Air Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – No. 54(39). – Pp. 9591 – 9604. – DOI : 10.1021/acs.iecr.5b02151
9. Study of a Novel Rapid Vacuum Pressure Swing Adsorption Process with Intermediate Gas Pressurization for Producing / X. Zhu, Y. Liu, X. Yang, W. Liu // *Oxygen Adsorption*. – 2017. – No. 23(1). – Pp. 175 – 184. – DOI : 10.1007/ s10450-016-9843-4
10. Two-stage VSA/PSA for Capturing Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) and Producing Hydrogen (H<sub>2</sub>) from Steam-methane Reforming Gas / B. Liu, X. Yu, W. Shi, Y. Shen, D. Zhang, Z. Tang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – No. 45(46). – Pp. 24 870 – 24 882. – DOI : 10.1016/j.ijhydene.2020.06.264
11. Cruz, P. On the Optimization of Cyclic Adsorption Separation Processes / P. Cruz, F. D. Magalhaes, A. Mendes // *AIChE Journal*. – 2005. – No. 51(5). – Pp. 1377 – 1395. – DOI : 10.1002/aic.10400

12. Jiang, L. Simulation and Optimization of Pressure-Swing Adsorption Systems for Air Separation / L. Jiang, L. T. Biegler, V. G. Fox // *AICHe Journal*. – 2003. – No. 49(5). – P. 1140 – 1157. – DOI : 10.1002/aic.690490508
13. Numerical Study of Cyclic Adsorption Processes of Air Oxygen Enrichment in Dynamics / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky et. al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – DOI : 10.1088/1742-6596/1278/1/012005
14. Huang, W.-C. Comparison of Radial- and Axial-Flow Rapid Pressure Swing Adsorption Processes / W.-C. Huang, C. Chou // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – No. 42. – Pp. 1998 – 2006. – DOI : 10.1021/ie020129c
15. Rao, V. R. Design of a Two-step Pulsed Pressure-Swing Adsorption-Based Oxygen Concentrator / V. R. Rao, S. Farooq, W. B. Krantz // *AICHe Journal*. – 2010. – No. 56(2). – Pp. 354 – 370. – DOI : 10.1002/aic.11953
16. Современные тенденции по уменьшению энергозатрат кислорододобывающих установок короткоциклового безнагревной адсорбции / Е. И. Акулинин, А. А. Ермаков, Д. С. Дворецкий, С. И. Симаненков // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2008. – Т. 14, № 3. – С. 597 – 601.
17. Urich, M. D. Multivariable Model Predictive Control of a Novel Rapid Pressure Swing Adsorption System / M. D. Urich, R. R. Vemula, M. V. Kothare // *AICHe Journal*. – 2018. – No. 64(4). – Pp. 1234 – 1245. – DOI : 10.1002/aic.16011
18. Kopaygorodsky, E. M. Predictive Dynamic Model of Single-Stage Ultra-Rapid Pressure Swing Adsorption / E. M. Kopaygorodsky, V. V. Guliants, W. B. Krantz // *AICHe Journal*. – 2004. – No. 50(5). – Pp. 953 – 962. – DOI : 10.1002/aic.10093
19. Simulation and Optimization of Small Oxygen Pressure Swing Adsorption Units / J. C. Santos, A. F. Portugal, F. D. Magalhaes, A. Mendes // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – No. 43. – Pp. 8328 – 8338. – DOI : 10.1021/ie049701
20. Cyclic Adsorption Separation Processes: Analysis Strategy and Optimization Procedure / P. Cruz, J. C. Santos, F. D. Magalhaes, A. Mendes // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – No. 58. – Pp. 3143 – 3158. – DOI : 10.1016/S0009-2509(03)00189-1
21. Simulation and Analysis of Vacuum Pressure Swing Adsorption Using the Differential Quadrature Method / M. A. Makarem, M. Mofarahi, B. Jafarian, C.-H. Lee // *Comput Chem Eng.* – 2019. – No. 121. – Pp. 483 – 496. – DOI : 10.1016/j.compchemeng.2018.11.017
22. Parametric Studies and Simulation of PSA Process for Oxygen Production from Air / A. K. Beeyani, K. Singh, R. K. Vyas, Sh. Kumar et al. // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2010. – No. 12(2). – Pp. 18 – 28.
23. Sankararao, B. Multi-Objective Optimization of Pressure Swing Adsorbers for Air Separation / B. Sankararao, S.K. Gupta // *Industrial and*

Engineering Chemistry Research. – 2007. – No. 46(11). – Pp. 3751 – 3765. – DOI : 10.1021/ie0615180

24. Papadias, D. Facilitating Analysis of Trace Impurities in Hydrogen: Enrichment Based on the Principles of Pressure Swing Adsorption / D. Papadias, S. Lee, S. Ahmed // *Int Journal Hydrogen Energy*. – 2012. – No. 37(19). – Pp. 14 413 – 14 423. – DOI : 10.1016/j.ijhydene.2012.07.057

25. Yavary, M. The Effect of Number of Pressure Equalization Steps on the Performance of Pressure Swing Adsorption Process / M. Yavary, H. A. Ebrahim, C. Falamaki // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2015. – No. 87. – P. 35. – DOI : 4410.1016/j.cep.2014.11.003

26. Machine Learning-Based Optimization for Hydrogen Purification Performance of Layered Bed Pressure Swing Adsorption / J. Xiao, C. Li, L. Fang, P. Bower, M. Wark, P. Bénard, R. Chahine // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – No. 44(6). – Pp. 4475 – 4492. – DOI : 10.1002/er.5225

27. Adsorption and Diffusion of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation / J. A. Delgado, V. I. Águeda, M. A. Uguina, J. Sotelo, P. Brea, C. A. Grande // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – No. 53(40). – Pp. 15 414 – 15 426. – DOI : 10.1021/ie403744u

28. Simulation and Experimental Results of a PSA Process for Production of Hydrogen Used in Fuel Cells / A. Abdeljaoued, F. Relvas, A. Mendes, M. Chahbani // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – No. 6(1). – Pp. 338 – 355. – DOI : 10.1016/j.jece.2017.12.010

29. 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 // *Int Journal Heat Mass Transfer*. – 2019. – No. 129. – Pp. 238 – 254. – DOI : 10.1016/j.jheatmasstransfer.2018.09.052

30. Single-Stage Vacuum Pressure Swing Adsorption for Producing High-Purity Oxygen from Air / D. Ferreira, P. Bárçia, R. D. Whitley, A. Mendes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2015. – No. 54(39). – Pp. 9591 – 9604. – DOI : 10.1021/acs.iecr.5b02151

31. High-purity Oxygen Production by Pressure Swing Adsorption / J. C. Santos, P. Cruz, T. Regala, F. D. Magalhaes et. al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – No. 46. – P. 591 – 599. – DOI : 10.1021/ie060400g

32. Dynamic Column Breakthrough and Process Studies of High-Purity Oxygen Production Using Silver-Exchanged Titanosilicates / S. Hosseinzadeh Hejazi, A. Rajendran, J. Sawada, S. Kuznicki // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – No. 55(20). – Pp. 5993 – 6005. – DOI : 10.1021/acs.iecr.6b01560

33. Cycle Development and Process Optimization of High-purity Oxygen Production using Silver-Exchanged Titanosilicates (Ag-ETS-10) /

S. Hosseinzadeh Hejazi, L. E. Perez, A. Rajendran, S. M. Kuznicki // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – No. 56(19). – Pp. 5679 – 5691. – DOI : 10.1021/acs.iecr.7b00219

34. Simulation and Optimization of Pressure Swing Adsorption Process for High-temperature Air Separation by Perovskite Sorbents / M. Xu, H. C. Wu, Y. S. Lin, S. G. Deng // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 354. – Pp. 62 – 74. – DOI : 10.1016/j.cej.2018.07.080

35. Agarwal, A. Superstructure-based Optimal Synthesis of Pressure Swing Adsorption Cycles for Precombustion CO<sub>2</sub> Capture / A. Agarwal, L. Biegler, S. Zitney // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – No. 49(11). – Pp. 5066 – 5079. – DOI : 0.1021/ie900873j

36. Dowling, A. Large-scale Optimization Strategies for Pressure Swing Adsorption Cycle Synthesis / A. Dowling, S. Vetukuri, L. Biegler // *AIChE Journal*. – 2012. – No. 58(12). – Pp. 3777 – 3791. – DOI : 10.1002/aic.13928

37. Huang, Q. Optimization of PSA Process for Producing Enriched Hydrogen from Plasma Reactor Gas / Q. Huang, A. Malekian, M. Eic // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – No. 62(1). – Pp. 22 – 31. – DOI : 10.1016/j.seppur.2007.12.017

38. Simulation and Optimization for Hydrogen Purification Performance of Vacuum Pressure Swing Adsorption / W. Tao, S. Ma, J. Xiao, P. Bénard, R. Chahine // *Energy Procedia*. – 2019. – No. 158. – Pp. 1917 – 1923. – DOI : 10.1016/j.egypro.2019.01.441

39. Asgari, 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 / M. Asgari // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 414. – DOI : 10.1016/j.cej.2021.128778

40. H<sub>2</sub> Purification by Pressure Swing Adsorption Using CuBTC / B. Silva, I. Solomon, A. M. Ribeiro, U. H. Lee, Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues // *Sep Purif Technol*. – 2013. – No. 118. – Pp. 744 – 756. – DOI : 10.1016/j.seppur.2013.08.024

41. Ur Rehman, A. Water Sorption Studies on ZnSO<sub>4</sub>-zeolite Composite as Potential Thermochemical Heat Storage Materials / A. Ur Rehman, Z. Mao-sheng, A. Hayat // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – No. 44(1). – Pp. 269 – 281.

42. Adsorptive Separation of Methane from Carbon Dioxide by Zeolite@ZIF Composite / J. H. Aldrich, S. M. Roussel, M. L. Yang, S. M. Araiza, F. Tian // *Energy and Fuels*. – 2019. – No. 33(1). – Pp. 348 – 355.

43. Lehmann, C. Modelling Sorption Equilibria and Kinetics in Numerical Simulations of Dynamic Sorption Experiments in Packed Beds of Salt/zeolite Composites for Thermochemical Energy Storage / C. Lehmann, O. Kolditz, T. Nagel // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – No. 128. – Pp. 1102 – 1113.

44. Monolithic Adsorbent-Based Rapid-Cycle Vacuum Pressure Swing Adsorption Process for Carbon Capture from Small-Scale Steam Methane Reforming / I. Sharma, D. Friedrich, T. Golden, S. Brandani // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2020. – No. 59(15). – Pp. 7109 – 7120.
45. Акулинин, Е. И. Перспективные технологии и методы создания композиционных сорбционно-активных материалов для циклических адсорбционных процессов / Е. И. Акулинин, Н. Ф. Гладышев, С. И. Дворецкий // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 85 – 103.
46. Способы получения блочных цеолитовых адсорбентов для осуществления процессов короткоциклового адсорбции / Е. И. Акулинин, Н. Ф. Гладышев, Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 15. – С. 122 – 125.
47. Bigler, L. T. *Systematic Methods for Chemical Process Design* / L. T. Bigler, I. E. Grossmann, A. W. Westerberg. – Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1997.
48. Optimization of Chemical Process / G. M. Ostrovsky, N. N. Ziyatdinov, T. V. Lapteva, A. S. Silvestrova, Q. T. Nguyen // *Chance Constraints Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2017. – No. 56(12). – Pp. 3309 – 3331. – DOI : 10.1021/acs.iecr.6b02683
49. Ostrovsky, G. M. Optimal design of chemical processes under uncertainty / G. M. Ostrovsky, T. V. Lapteva, N. N. Ziyatdinov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2014. – No. 48(5). – Pp. 583 – 593. – DOI : 10.1134/S0040579514050212
50. Dvoretzky, D. S. Integrated Design of Flexible Chemical Processes, Devices, and Control Systems / D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2014. – No. 48(5). – Pp. 614 – 621. – DOI : 10.1134/S0040579514050169
51. Khajuria, H. Optimization and Control of Pressure Swing Adsorption Processes Under Uncertainty / H. Khajuria, E. N. Pistikopoulos // *AIChE Journal*. – 2013. – No. 59(1). – Pp. 120 – 131. – DOI : 10.1002/aic.13783
52. Новиков, А. М. *Методология научного исследования* / А. М. Новиков, Д. А. Новиков. – М. : Либроком, 2010. – 280 с.
53. Кельцев, Н. В. *Основы адсорбционной техники* / Н. В. Кельцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
54. Дубинин, М. М. *Адсорбция и пористость* / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во Воен. акад. хим. защиты, 1972. – 127 с.
55. Товбин, Ю. К. *Теория физико-химических процессов на границе раздела фаз газ–твёрдое тело* / Ю. К. Товбин. – М. : Наука, 1990. – 288 с.
56. Радушкевич, Л. В. *Основные проблемы физической адсорбции* / Л. В. Радушкевич. – М. : Наука, 1970. – 270 с.
57. Хейфец, Л. И. *Многофазные процессы в пористых телах* / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
58. Мамлеев, В. Ш. *Неоднородность сорбентов* / В. Ш. Мамлеев, П. П. Золотарев, П. П. Гладышев. – Алма-Ата : Наука, 1989. – 287 с.

59. Черемский, П. Г. Методы исследования пористости твердых тел / П. Г. Черемский. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.
60. Плаченев, Т. Г. Порометрия / Т. Г. Плаченев, С. Д. Колосенцев. – Л. : Химия, 1988. – 175 с.
61. Dubinin, M. M. // *Journal Colloid Interface Sci.* – 1980. – Vol. 75. – Pp. 34.
62. Докл. АН СССР / М. М. Дубинин, Л. В. Радущкевич. – 1947. – Т. 55. – С. 331.
63. Журнал физической химии / М. М. Дубинин, Е. В. Заверина, Л. В. Радущкевич. – 1947. – Т. 21. – С. 1410.
64. Журнал физической химии / М. М. Дубинин, Е. В. Заверина. – 1949. – Т. 23. – С. 1129.
65. Успехи химии / М. М. Дубинин. – 1955. – Т. 24. – С. 3.
66. Журнал физической химии / М. М. Дубинин. – 1965. – Т. 23. – С. 1410.
67. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – 781 с.
68. Жданов, С. П. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. – М. : Химия, 1981. – 264 с.
69. Tyagi, B. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents / В. Tyagi, С. D. Chudlasama, R. V. Jasra // *Journal Indian Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 78. – Pp. 551 – 563.
70. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984.
71. *Journal Amer. Chem. Soc.* / S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller. – 1940. – Vol. 62. – Pp. 1723.
72. *Journal Amer. Chem. Soc.* / S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. – 1938. – Vol. 60. – Pp. 309.
73. Журнал физической химии / М. И. Темкин. – 1933. – Т. 4. – С. 573.
74. *Proc. Camb. Phil. Soc.* / R. H. Fowler. – 1935. – Vol. 31. – Pp. 260.
75. Алехина, М. Б. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода / М. Б. Алехина, Т. В. Конькова // *Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация.* – 2011. – № 2. – С. 67 – 74.
76. Process for Separating Nitrogen from Mixtures There with Less Polar Substances : пат. 4.859.217 США, МКИ В 01 D 53/04.
77. Baksh, M. S. A. Type X Zeolite as a Superior Sorbent for Air Separation / M. S. A. Baksh, E. S. Kikkinides, R. T. Yang // *Separation Sciences and Technology.* – 1992. – Vol. 27, No. 3. – Pp. 277 – 294.
78. Nitrogen Adsorption With a Divalent Cation Exchanged Lithium X-Zeolite : пат. 5.258.058 США, МКИ В 01 D 53/04.
79. Adsorptive Separation of Nitrogen from other Gases : пат. 5.464.467 США, МКИ В 01 D 53/047.

80. Nitrogen Adsorption With Highly Lithium-Exchanged X-Zeolites With Low Silicon (Aluminum Ratio) : пат. 5.268.023 США, МКИ В 01 D 53/04.
81. Adsorbant Zeolitique Ameliore Pour la Separation des de L'Air et Son Procede D'Obtenton. – Заявка 2.766.476 Франция, МПК 6 С 01 В 39/22, В 01 J 20/18.
82. ЖВХ / Е. Д. Заверина, М. М. Дубинин. – 1939. – Т. 13, № 2. – С. 151 – 162.
83. Юбилейный сборник АН СССР. Ч. 1 / М. М. Дубинин. – М. : Изд-во АН СССР, 1947. – С. 562 – 581.
84. Журнал физической химии / М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина. – 1950. – Т. 24, № 10. – С. 1262 – 1272.
85. Степанов, В. С. Анализ энергетического совершенства технологических процессов / В. С. Степанов. – Новосибирск : Наука, 1984. – 272 с.
86. ЖВХ / М. М. Дубинин. – 1965. – Т. 39, № 6. – С. 1305 – 1317.
87. Известия АН СССР. Сер. Химия / М. М. Дубинин. – 1979. – № 8. – С. 1691 – 1696.
88. Синтетические цеолиты / М. М. Дубинин, З. А. Жукова, Н. В. Кельцев. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – С. 7 – 17.
89. ДАН СССР / Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. – 1963. – Т. 148, № 6. – С. 1331 – 1334.
90. Изв. АН СССР. Сер. Химия / Б. П. Беринг, В. В. Серпинский. – 1971. – № 4. – С. 847 – 849.
91. Журнал физической химии / М. М. Дубинин, Е. В. Заверина, Л. В. Радущкевич. – 1947. – Т. 21. – С. 1410.
92. Журнал физической химии / М. М. Дубинин, Е. В. Заверина. – 1949. – Т. 23. – С. 1129.
93. Успехи химии / М. М. Дубинин. – 1955. – Т. 24. – С. 3.
94. Журнал физической химии / М. М. Дубинин. – 1965. – Т. 23. – С. 1410.
95. Докл. АН СССР / М. М. Дубинин, Л. В. Радущкевич. – 1947. – Т. 55. – С. 331.
96. Pure and Appl. Chem. / М. М. Dubinin. – 1976. – Vol. 48, № 4. – Pp. 407 – 414.
97. Физическая адсорбция в микропористых адсорбентах : тез. докл. 5 Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. Вып. 2 / П. П. Золотарев. – М., 1979. – С. 23 – 31.
98. Trans. Faraday Soc. / R. M. Barrer. – 1941. – Vol. 37, № 10. – Pp. 590 – 600.
99. Canad. Journal Chem. / H. F. Habgood. – 1958. – Vol. 36, No. 10. – Pp. 1384 – 1397.
100. Trans. Faraday Soc. / R. M. Barrer, D. Brook. – 1953. – Vol. 49, No. 9. – Pp. 1049 – 1059.
101. ТОХТ / Л. А. Коваленко, Ю. И. Шумяцкий, Н. В. Кельцев. – 1968. – Т. 2, № 6. – С. 868 – 874.

102. ДАН СССР / М. М. Дубинин. – 1964. – Т. 159, № 1. – С. 166 – 169.
103. Тимофеев, Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 252 с.
104. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. – М. : КолосС, 2009. – 183 с.
105. Рачинский, В. В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии / В. В. Рачинский. – М. : Наука, 1964. – 134 с.
106. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика. Т. 6: Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1986. – 733 с.
107. ДАН СССР / О. М. Тодес, Я. М. Биксон. – 1950. – Т. 75, № 5. – С. 727 – 730.
108. ЖВХ / Я. М. Биксон. – 1953. – Т. 27, № 10. – С. 1530 – 1538.
109. ДАН СССР / О. М. Тодес, Ю. С. Лезин. – 1956. – Т. 106, № 2. – С. 307 – 310.
110. Chem. Eng. Sci. / C. J. Pan, D. D. Basmadjan. – 1970. – Vol. 25, No. 11. – Pp. 1653 – 1664.
111. Biegler, L. T. Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems / L. T. Biegler, L. Jiang, V. G. Fox // Separation & Purification Reviews. – 2004. – No. 33(1). – Pp. 1 – 39.
112. Ohs, B. Optimizing Hybrid Membrane-pressure Swing Adsorption Processes for Biogenic Hydrogen Recovery / B. Ohs, M. Falkenberg, M. Wessling // Chemical Engineering Journal. – 2019. – No. 364. – Pp. 452 – 461.
113. Lopes, F. Activated Carbon for Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: Multicomponent Breakthrough Curves and PSA Performance / F. Lopes, C. Grande, A. Rodrigues // Chemical Engineering Science. – 2011. – No. 66(3). – Pp. 303 – 317.
114. Tavan, Y. A Note on an Integrated Process of Methane Steam Reforming in Junction with Pressure-swing Adsorption to Produce Pure Hydrogen: Mathematical Modeling / Y. Tavan, S. H. Hosseini, M. Olazar // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – No. 54(51). – Pp. 12 937 – 12 947.
115. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification / A. M. Ribeiro, C. A. Grande, F. V. Lopes, J. M. Loureiro, A. E. Rodrigues // Chemical Engineering Science. – 2008. – No. 63(21). – Pp. 5258 – 5273.
116. Agarwal, A. Advanced Strategies for Optimal Design and Operation of Pressure Swing Adsorption Processes / A. Agarwal // Carnegie Mellon University. – 2010. – 216 p.
117. Karagoz, S. Multi-scale Modeling and Simulation of a Novel Membrane Reactor (MR) / adsorptive Reactor (AR) process / S. Karagoz, T. Tsotsis, V. Manousiouthakis // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. – 2019. – No. 137. – Pp. 148 – 158.
118. Latifi, M. A. Optimisation-based Simulation of a Pressure Swing Adsorption Process / M. A. Latifi, D. Salhi, D. Tondeur // Adsorption. – 2008. – No. 14(4–5). – Pp. 567 – 573.

119. Santos, J. C. Study of New Adsorbents and Operation Cycles for Medical PSA Units / J. C. Santos // Departamento de Engenharia Química Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. – 2005. – 215 p.
120. Direct Contact Free Real-time Acquisition of Temperature Profiles in Adsorbent Bed During Vacuum Swing Adsorption / M. S. Mel'Gunov, A. B. Ayupov, V. B. Felonov, B. G. Vainer // Adsorption. – 2013. – Vol. 19, No. 2–4. – Pp. 835 – 840.
121. Two-Dimensional Modeling of Pressure Swing Adsorption (PSA) Oxygen Generation with Radial-Flow Adsorber / X. Yang, H. Wang, J. Chen, Z. Li, Y. Liu, C. Zhang, Y. Xing // Appl. Sci. – 2019. – No. 9(6). – 1153 p.
122. Improvement of Hydrogen Storage by Adsorption Using 2-D Modeling of Heat Effects / A. Delahaye, A. Aoufi, A. Gicquel, I. Pentchev // AICHE Journal. – 2002. – No. 48(9). – Pp. 2061 – 2073.
123. Zheng, X. Two-dimensional Modeling of the Transport Phenomena in the Adsorber During Pressure Swing Adsorption Process / X. Zheng, Y. Liu, W. Liu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – No. 49(22). – Pp. 11 814 – 11 824.
124. Rambabu, K. CFD Simulation for Separation of Carbon Dioxide-Methane Mixture by Pressure Swing Adsorption / K. Rambabu, L. Muruganandam, S. Velu // International Journal of Chemical Engineering. – 2014.
125. Pressure-swing-adsorption of Gaseous Mixture in Isotropic Porous Medium: Numerical Sensitivity Analysis in CFD / R. Gautier, T. Dbouk, J. L. Harion, L. Hamon, P. Pre // Chemical Engineering Research & Design. – 2018. – No. 129. – Pp. 314 – 326.
126. 3-D Modeling of Gas-Solid Two-Phase Flow in a pi-Shaped Centripetal Radial Flow Adsorber / H. Wang, X. Yang, Z. Li, Y. Liu, C. Zhang, X. Ma, C. Li. // Appl. Sci. – 2020. – No. 10(2).
127. Simulation of Elevated Temperature Combined Water Gas Shift and Solid Sorbent CO<sub>2</sub> Capture for Pre-combustion Applications Using computational Fluid Dynamics / Q. Chen, F. Rosner, A. Rao, S. Samuelsen, M. Bonnema, A. Jayaraman, G. Alptekin // Applied Energy. – 2020. – No. 267(1).
128. Mechanism Modeling of Elevated Temperature Pressure Swing Adsorption Process for Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture / Y. Zheng, Y. Shi, S. Li, N. Cai // International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT). – 2012. – No. 37. – Pp. 2307 – 2315.
129. Ustinov, E. A. Simulation Study of Two-dimensional Phase Transitions of Argon on Graphite Surface and in Slit Micropores / E. A. Ustinov, D. D. Do // Adsorption. – 2014. – Vol. 20, No. 2–3. – Pp. 439 – 451.
130. Ustinov, E. A. Improved Modeling of Two-dimensional Transitions in Dense Phases on Crystalline Surfaces. Krypton-graphite System / E. A. Ustinov // Journal of Chemical Physics. – 2015. – Vol. 142, No. 7.
131. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. – 266 с.

132. Хейфец, Л. И. Элементы теории процессов адсорбционного разделения газовых смесей / Л. И. Хейфец, В. Л. Зеленко, Ю. В. Павлов. – М. : МГУ, 2004. – 68 с.
133. Ruthven, D. M. Pressure Swing Adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – University of New Brunswick Fredericton, NB, Canada // VCH Publishers, Inc. – 1994. – 352 p.
134. Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption : пат. 2944627 США, МКИ2 / С. W. Skarstrom. – № 714780 ; заявл. 12.12.58 ; опубл. 12.07.60, Бюл. № 2. – 23 с.
135. Portable Low Profile DC Oxygen Concentrator : пат. 4826510 США, МКИ2 В 01 D 053/04 / Мс. Combs, R. D. Norman. – № 143325 ; заявл. 13.01.88 ; опубл. 02.05.89, Бюл. № 10. – 13 с.
136. Адсорбционная установка для получения кислорода : пат. РФ № 2096072, МПК В 01 D 53/04, С 01В 13/02 / И. А. Смирнов, В. В. Мишаков, А. Т. Логунов / № 96115523/25 ; заявл. 31.07.96 ; опубл. 20.11.97, Бюл. № 6. – 7 с.
137. Gomes, V. G. Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration from Exhaust Gases / V. G. Gomes, K. W. K. Yee // Separation and Purification Technology. – 2002. – No. 28(2). – Pp. 161 – 171.
138. Ho, M. T. Reducing the Cost of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption / M. T. Ho, G. W. Allinson, D. E. Wiley // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – No. 47(14). – Pp. 4883 – 4890.
139. Kikkinides, E. S. Concentration and Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption / E. S. Kikkinides, R. T. Yang, S. H. Cho // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1993. – No. 32(11). – Pp. 2714 – 2720.
140. Reynolds, S. P. New Pressure Swing Adsorption Cycles for Carbon Dioxide Sequestration / S. P. Reynolds, A. D. Ebner, J. A. Ritter // Adsorption. – 2005. – No. 11. – P. 531 – 536.
141. Rota, R. Intensification of Pressure Swing Adsorption Processes / R. Rota, P. C. Wankat // AIChE Journal. – 1990. – No. 36(9). – P. 1299 – 1312.
142. Yang, J. Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA for H<sub>2</sub> Recovery from Coke Oven Gas / J. Yang, C. Lee // AIChE Journal. – 1998. – No. 44(6). – Pp. 1325 – 1334.
143. Mathematical Modeling of Hydrogen Production Process by Pressure Swing Adsorption Method / E. I. Akulinin, A. A. Ishin, S. A. Skvortsov, D. S. Dvoretzky, S. I. Dvoretzky // Advanced materials & technologies. – 2017. – No. 2. – Pp. 38 – 49.
144. Kikkinides, E. S. Natural Gas Desulfurization by Adsorption: Feasibility and Multiplicity of Cyclic Steady States / E. S. Kikkinides, V. I. Sivakavitsas, R. T. Yang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1995. – No. 34(1). – Pp. 255 – 262.
145. Malek, A. Hydrogen Purification from Refinery Fuel Gas by Pressure Swing Adsorption / A. Malek, S. Farooq // AIChE Journal. – 1998. – No. 44(9). – Pp. 1985 – 1992.

146. Ritter, J. A. Pressure Swing Adsorption: Experimental and Theoretical Study on Air Purification and Vapor Recovery / J. A. Ritter, R. T. Yang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1991. – No. 30(5). – P. 1023 – 1032.
147. Carter, J. The Pressure Swing Adsorption Drying of Compressed Air / J. Carter, M. Wyszynski // *Chemical Engineering Science*. – 1983. – No. 38(7). – Pp. 1093 – 1099.
148. Cho, S. A 2-stage PSA Process for the Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gas and its Power Consumption / S. Cho, J. Park, H. Beum, S. Han, J. Kim // *Stud Surf Sci Catal*. – 2004. – P. 405 – 410.
149. Choi, W. Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO<sub>2</sub> Recovery / W. Choi, T. Kwon, Y. Yeo, H. Lee, H. Song // *Korean Journal Chem. Eng.* – 2003. – No. 20. – Pp. 617 – 623.
150. Gomes, V. G. Coalseam Methane Recovery by Vacuum Swing Adsorption / V. G. Gomes, M. M. Hassan // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – No. 24(2). – Pp. 189 – 196.
151. Li, G. Capture of CO<sub>2</sub> from High Humidity Flue Gas by Vacuum Swing Adsorption with Zeolite 13X / G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, M. Marshall // *Adsorption*. – 2008. – No. 14. – Pp. 415 – 422.
152. Olajossy, A. Methane Separation from Coal Mine Methane Gas by Vacuum Pressure Swing Adsorption / A. Olajossy, A. Gawdzik, Z. Budner, J. Dula // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2003. – No. 81(4). – Pp. 474 – 482.
153. Park, J. H. Vacuum Swing Adsorption Process for the Separation of Ethylene / Ethane with AgNO<sub>3</sub> / Clay Adsorbent / J. H. Park, S. S. Han, J. N. Kim, S. H. Cho // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2004. – No. 21. – Pp. 236 – 245.
154. Zhang, J. Effect of Process Parameters on Power Requirements of Vacuum Swing Adsorption Technology for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas / J. Zhang, P. Webley, P. Xiao // *Energy Convers Manage*. – 2008. – No. 49. – Pp. 346 – 356.
155. Pressure Swing Adsorption Process With Controlled Internal Depressurization Flow : пат. 6709486 США, МКИЗ В 01 D 53/047 / K. L. Sang, J. D. Bukowski. – № 743381 ; заявл. 27.02.03 ; опубли. 03.12.04, Бюл. № 7. – 11 с.
156. Miniaturized Wearable Oxygen Concentrator : пат. 6547851 США, МКИЗ В 01 D 95/21 / J. D. Warren. – № 921863 ; заявл. 02.08.01 ; опубли. 15.05.03, Бюл. № 4. – 12 с.
157. Portable Oxygen Concentrator : пат. 7402193 США, МКИЗ В 01 D 53/053 / L. P. Bliss; J. C. Atlas; S. C. Halperin. – № 11/099,783 ; заявл. 5.04.05 ; опубли. 22.07.08, Бюл. № 8. – 29 с.
158. Low Power Ambulatory Oxygen Concentrator : пат. 7431032 США, МКИЗ А 62 В 7/00 / T. W. Jagger, P. V. Nicholas, J. A. Kivisto, P.B. Lonnes. – № 11/054,716 ; заявл. 9.02.05 ; опубли. 7.10.08, Бюл. № 8. – 35 с.

159. High Output Concentrator : пат. 7682429 США, МПК В 01 D 53/047 / J. T. Dolensky, J. R. Robert, R.W. Murdoch.– № 11/698560 ; заявл. 26.01.07 ; опубли. 23.03.10, Бюл. № 13. – 20 с.

160. Scroll Member Assembly of Scroll-type Fluid Machine : пат. 4417863 США, МКИЗ F 01 C 1/02 / М. Ikegawa, К. Tojo, М. Shiibayashi. – № 225741 ; заявл. 16.01.81 ; опубли. 29.11.83, Бюл. № 4. – 4 с.

161. Rapid Cycle Swing Adsorption Oxygen Concentration Method and Apparatus : пат. 5827358 США, МКИЗ В 01 D 53/047 / S. R. Kulish, P. S. Robert. – № 745281 ; заявл. 27.10.98 ; опубли. 08.11.96, Бюл. № 8. – 14 с.

162. High Frequency Pressure Swing Adsorption : пат. 6176897 США, МКИ2 В 01 D 95/98 / G. Bowie. – № 000844 ; заявл. 30.12.97 ; опубли. 23.01.01, Бюл. № 2. – 27 с.

163. Sircar, S. Production of Oxygen Enriched Air by Rapid Pressure Swing Adsorption / S. Sircar, B. F. Hanley // Adsorption. – 1995. – No. 1. – Pp. 313 – 320.

164. Sircar, S. Production of Oxy-rich Air by RPSA for Combustion Use / S. Sircar // Adsorption. – 1996. – No. 2. – Pp. 323 – 326.

165. Takamura, Y. Evaluation of Dual-bed Pressure Swing Adsorption for CO<sub>2</sub> Recovery from Boiler Exhaust Gas / Y. Takamura, S. Narita, J. Aoki, S. Hironaka, S. Uchida // Separation and Purification Technology. – 2001. – No. 24(3). – Pp. 519 – 528.

166. Cavenati, S. Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas / S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues // Chemical Engineering Science. – 2006. – No. 61(12). – Pp. 3893 – 3906.

167. Airprepurification by Pressure Swing Adsorption Using Single / Layered Beds / S. U. Rege, R. T. Yang, K. Qian, M. A. Buzanowski // Chemical Engineering Science. – 2001. – No. 56(8). – Pp. 2745 – 2759.

168. Hydrogen Separation by Multi-bed Pressure Swing Adsorption Ofsynthesis Gas // S. I. Yang, D. Y. Choi, S. C. Jang, S. H. Kim, D. K. Choi // Adsorption. – 2008. – No. 14. – P. 583 – 590.

169. Zhu, L. Q. Separation of CO–CO<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> Gas Mixture for High-purity CO by Pressure Swing Adsorption / L. Q. Zhu, J. L. Tu, Y. J. Shi // Gas Separation & Purification. – 1991. – No. 5(3). – Pp. 173 – 176.

170. Apparatus and Method for Supplying Oxygen to Passengers on Board Aircraft : пат. 5531807 США, МКИ2 В 01 D 95/26 / R. D. Norman. – № 347808 ; заявл. 30.11.94 ; опубли. 02.07.96, Бюл. № 5. – 11 с.

171. Portable Oxygen Concentrator : пат. 6949133 США, МКИЗ В 01 D 96/111 / R. Norman, E. Robert, A. Michael. – № 762671 ; заявл. 22.01.04 ; опубли. 27.09.05, Бюл. № 4. – 17 с.

172. Кодификация знаний о циклических адсорбционных процессах / П. Ю. Путин, В. Г. Матвейкин, С. А. Скворцов, С. С. Толстошеин // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2010. – Т. 2, № 4 – 6(29). – С. 125 – 133.

173. Portable Oxygen Concentration System and Method of Using the Same : пат. 6691702 США, МКИЗ В 01 D 128/202.26 / W. S. Appel, D. P. Winter, B. K. Sward, M. Sugano, E. Salter, J. A. Bixby. – № 134868 ; заявл. 29.05.02 ; опубл. 17.02.04, Бюл. № 12. – 24 с.

174. Васильев, А. С. Оптимизация и управление циклическим процессом адсорбционного концентрирования кислорода : дис. ... канд. техн. наук / А. С. Васильев. – Тамбов, 2018. – 160 с.

175. Акулов, А. К. Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением : дис. ... д-ра техн. наук / А. К. Акулов. – СПб., 1996. – 304 с.

176. Yang, R. T. Gas Separation by Pressure Swing Adsorption: A Pore Diffusion Model for Bulk Separation / R. T. Yang, S. J. Doong // *AIChE Journal*. – 1985. – No. 31(11). – Pp. 1829 – 1842.

177. Hydrogen Separation by Multibed Pressure Swing Adsorption of Synthesis Gas // S. I. Yang, D. Y. Choi, S. C. Jang, S. H. Kim, D. K. Choi // *Adsorption*. – 2008. – No. 14. – Pp. 583 – 590.

178. Lambert, R. Paper Presented at Conference on Pressure swing Adsorption Processes / R. Lambert. – Essen, West Germany, 1982.

179. Pressure Swing Adsorption Process for the Production of Hydrogen : пат. 6340382 США / M. Baksh, M. Ackley. – № 373749 ; заявл. 13.08.1999 ; опубл. 22.01.2002, Бюл. № 4. – 19 с.

180. Ишин, А. А. Математическое моделирование и управление процессом получения водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси : дис. ... канд. техн. наук / А. А. Ишин. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2017. – 152 с.

181. Piston-Driven Ultra Rapid Pressure Swing Adsorption / M. Suzuki, T. Suzuki, A. Sakoda, J. Izumi // *Adsorption*. – 1996. – Vol. 2. – Pp. 111 – 119.

182. Kumar, R. Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Selective Adsorption / R. Kumar, W. Kratz. – № 661,045 ; заявл. 26.02.1991 ; опубл. 28.07.1992, Бюл. № 7. – 15 с.

183. Pressure Swing Adsorption Apparatus : пат. 9844749 США, МКИЗ В 01 J 20/2803 / C. Billiet. – № 068287 ; заявл. 08.05.2014 ; опубл. 19.12.2017, Бюл. № 4. – 9 с.

184. Portable Oxygen Delivery Device : пат. 9974920 США, МКИЗ А 61 М 16/10 / R. Schneider, P. Edwards, J. Hugenroth. – № 61321824 ; заявл. 07.04.2011 ; опубл. 22.05.2018, Бюл. № 3. – 81 с.

185. Method and Apparatus for Argon Recovery in a Cryogenic Air Separation Unit Integrated with a Pressure Swing Adsorption System : пат. 10024596 США, МКИЗ F 25 J 3/04412 / N. Prosser, Y. Luo. – № 62199483 ; заявл. 01.03.2016 ; опубл. 17.07.2018, Бюл. № 3. – 31 с.

186. Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Selective Adsorption : пат. 5133785 США / R. Kumar, Wilbur C. Kratz. – 1992.

187. Дворецкий, Д. С. Новые подходы к проектированию химико-технологических процессов, аппаратов и систем в условиях интервальной

неопределенности / Д. С. Дворецкий, С. И. Дворецкий, Г. М. Островский. – М. : Издательский дом «Спектр», 2012. – 344 с.

188. Островский, Г. М. Проектирование оптимальных химико-технологических систем в условиях неопределенности / Г. М. Островский, Т. В. Лаптева, Н. Н. Зиятдинов // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48, № 5. – С. 527 – 537.

189. Grossmann, I. E. Optimum Design of Chemical Plants with Uncertain Parameters / I. E. Grossmann, R. W. H. Sargent // *AIChE Journal*. – 1978. – No. 4. – Pp. 1021 – 1028.

190. Halemane, K. P. Optimal Process Design under Uncertainty / K. P. Halemane, I. E. Grossmann // *AIChE Journal*. – 1983. – No. 29. – Pp. 425 – 433.

191. Floudas, C. A. Synthesis of Flexible Heat Exchanger Networks With Uncertain flowrates and Temperatures / C. A. Floudas, I. E. Grossmann // *Comp. Chem. Eng.* – 1987. – No. 4. – Pp. 319 – 336.

192. Biegler, L. T. Systematic Methods of Chemical Process Design / L. T. Biegler, I. E. Grossmann, A. W. Westerberg. – Upper Saddle River, New Jersey : Prentice Hall, 1997. – 796 p.

193. Swaney, R. E. An Index for Operational Flexibility in Chemical Process Design / R. E. Swaney, I. E. Grossmann // *AIChE Journal*. – 1985. – Vol. 31. – Pp. 621 – 644.

194. Acevedo, J. Stochastic Optimization Based Algorithms for Process Synthesis Under Uncertainty / J. Acevedo, E. N. Pistikopoulos // *Comp. Chem. Eng.* – 1998. – No. 22. – Pp. 647 – 671.

195. Bansal, V. Flexibility Analyses and Design Using Parametric Programming Framework / V. Bansal, J. D. Perkins, E. N. Pistikopoulos // *AIChE Journal*. – 2002. – Vol. 48. – Pp. 2851 – 2868.

196. Floudas, C. A. Global Optimization in Design under Uncertainty: Feasibility Test and Flexibility Index Problems / C. A. Floudas, Z. H. Gumu, M. G. Ierapetritou // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – Vol. 40, No. 20. – Pp. 4267 – 4282.

197. Grossmann, I. E. Future Perspective on Optimization. Part II / I. E. Grossmann, L. T. Biegler // *Computers & Chemical Engineering*. – 2004. – Vol. 28, № 8. – Pp. 1193 – 1218.

198. Rooney, W. C. Optimal Process Design with Model Parameter Uncertainty and Process Variability / W. C. Rooney, L. T. Biegler // *AIChE Journal*. – 2003. – Vol. 49. – Pp. 438 – 449.

199. Westerberg, A. W. A Retrospective on Design and Process Synthesis / A. W. Westerberg // *Computers and Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 28. – Pp. 447 – 458.

200. Optimization of Chemical Processes under Uncertainty: the Case of Insufficiency Processes Data at the Operation Stage / G. M. Ostrovsky, L. E. K. Achenie, I. Datskov, Yu. M. Volin // *AIChE Journal*. – 2003. – Vol. 49. – Pp. 1216 – 1240.

201. Ostrovsky, G. M. Flexibility Analyses: Taking into Account Fullness and Accuracy of Plant Data / G. M. Ostrovsky, Yu. M. Volin // *AIChE Journal*. – 2005. – Vol. 52. – Pp. 3173 – 3188.
202. Optimization of Chemical Processes with Dependent Uncertain Parameters / G. M. Ostrovsky, N. N. Ziatdinov, T. V. Lapteva, I. V. Zaitsev // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 83. – Pp. 119 – 127.
203. Ostrovsky, G. M. Optimal Design of Chemical Processes with Chance Constraints / G. M. Ostrovsky, N. N. Ziatdinov, T. V. Lapteva // *Computers and Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 59. – Pp. 74 – 88.
204. Самарский, А. А. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент / А. А. Самарский // *Вестник АН СССР*. – 1979. – № 5. – С. 38 – 49.
205. Biegler, L. Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems / L. Biegler, L. Jiang, V. Fox // *Sep. Purif. Rev.* – 2004. – Vol. 33, No. 1. – P. 1 – 39. – DOI : 10.1081/SPM-120039562
206. ТОХТ / О. М. Тодес, Ю. С. Лезин, Л. С. Шейнина. – 1968. – Т. 2, № 1. – С. 103 – 115.
207. 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.
208. 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. – Pp. 414 – 418.
209. 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. – Pp. 753 – 763.
210. Rudobashta, S. P. The Determination of Mass Transfer and Mass Conductivity Coefficients from the Kinetic Curves / S. P. Rudobashta, M. K. Kosheleva // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. – 2015. – Vol. 6. – Pp. 175 – 180.
211. Рудобашта, С. П. Диффузия в химико-технологических процессах / С. П. Рудобашта, Э. М. Каргашов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : КолосС, 2009. – 478 с.
212. Jee, J. G. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-component Mixtures / J. G. Jee, M. B. Kim, C. H. Lee // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – Pp. 868 – 878.
213. Jee, J. G. Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary and Five-component Mixtures / J. G. Jee, M. B. Kim, C. H. Lee // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40, No. 3. – P. 868.
214. Designing a Commercial Scale Pressure Swing Adsorber for Hydrogen Purification / M. Asgari, H. Anisi, H. Mohammadi, S. Sadighi // *Petroleum and Coal*. – 2014. – No. 56(5). – Pp. 552 – 561.

215. Dubinin, M. M. Fundamentals of the Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents: Characteristics of their Adsorption Properties and Microporous Structures / М.М. Dubinin // Pure and Applied Chemistry. – 1989. – No. 61(11). – P. 1841.
216. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Д. Праустниц, Т. Шервуд ; пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия : Ленингр. отд-ние, 1982. – 592 с.
217. Ergun, S. Fluid Flow Through Packed Columns / S. Ergun // Chem. Eng. Progress. – 1952. – Vol. 48. – P. 89.
218. Белоголзов, И. Н. Основы расчета фильтрационных процессов / И. Н. Белоголзов, В. О. Голубев. – М. : Издательский дом «Руда и Металлы», 2002.
219. Suzuki, M. Adsorption Engineering / M. Suzuki. – Tokyo: Kodansha, 1990.
220. Heat and Mass Transfer Model of Multicomponent Adsorption System for Hydrogen Purification / J. Xiao, R. Li, P. Bénard, R. Chahine // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – No. 40(14). – Pp. 4794 – 4803.
221. Карберри, Л. В. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе / Л. В. Карберри. – Новосибирск : Наука, 1970. – С. 39 – 45.
222. Поляк, Б. Т. Введение в оптимизацию / Б. Т. Поляк. – М. : Наука, 1983. – 384 с.
223. Пантелеев, А. В. Методы оптимизации в примерах и задачах : учебное пособие / А. В. Пантелеев, Т. А. Летова. – М. : Высшая школа, 1995. – 544 с.
224. Реклейтис, Г. Оптимизация в технике: в 2-х кн. / Г. Реклейтис, А. Рейвиндран, К. Рэгсдел ; пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – Кн. 1 : 349 с.; Кн. 2 : 320 с.
225. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2005. – 534 с.
226. Островский, Г. М. Технические системы в условиях неопределенности / Г. М. Островский, Ю. М. Волин. – М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2008. – С. 319.
227. Устинов, Е. А. Динамика адсорбции паров воды в процессе безнагревного адсорбционного разделения воздуха / Е. А. Устинов // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т. 60, № 1. – С. 74 – 78.
228. Беккер, Б. И. Динамика короткоциклового проточной адсорбции / Б. И. Беккер, И. С. Торочешников, Ю. И. Шумяцкий // Теоретические основы химической технологии. – 1973. – Т. 7, № 3. – С. 359 – 364.
229. Громова, К. И. Установки безнагревной адсорбции / К. И. Громова // Химическая промышленность за рубежом. – 1967. – № 7(67). – С. 60 – 75.

230. Серпионова, Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров / Е. Н. Серпионова. – М. : Высшая школа, 1969. – 41 с.
231. Qasem, N. An Efficient CO<sub>2</sub> Adsorptive Storage Using MOF-5 and MOF-177 / N. Qasem, R. Ben-Mansour, A. Habib // *Applied Energy*. – 2010. – Pp. 317 – 326.
232. Artificial Neural Network Based Optimization for Hydrogen Purification Performance of Pressure Swing Adsorption / F. Ye, S. Ma, L. Tong, J. Xiao, et. al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – No. 44(11) SI. – Pp. 5334 – 5344.
233. Chai, S. W. Rapid Pressure Swing Adsorption for Reduction of Bed Size Factor of a Medical Oxygen Concentrator / S. W. Chai, M. V. Kothare, S. Sircar // *Industrial & Engineering chemistry research*. – 2011. – No. 50. – Pp. 8703 – 8710.
234. Knaebel, S. P. Simulation and Optimization of a Pressure Swing Adsorption System: Recovering Hydrogen from Methane / S. P. Knaebel, D. Ko, L. T. Biegler // *Adsorption*. – 2005. – Vol. 11(1 SUPPL). – Pp. 615 – 620.
235. Herning, F. Gas Wasserfach / F. Herning, L. Zipperer. – 1936. – No. 79. – P. 49.
236. Голубев, И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей / И. Ф. Голубев. – М. : Физматгиз, 1959. – 375 с.
237. Brewster, H. D. Fluid Mechanics / H. D. Brewster. – Oxford Book Company, 2009. – 312 p.
238. Касаткин, А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. – 9-е изд., исп. – М. : Химия, 1973. – 752 с.
239. Владимиров, В. С. Уравнения математической физики / В. С. Владимиров, В. В. Жаринов. – М. : Физматлит, 2004.
240. Ахтямов, А. М. Теория идентификации краевых условий и ее приложения / А. М. Ахтямов. – М. : Физматлит, 2009.
241. Cricmore, P. J. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans* / P. J. Cricmore, B. W. Wojciechowski. – 1977. – Vol. 73, No. 1, part 1. – Pp. 1216 – 1233.
242. ТОХТ / В. В. Нараев и др. – 1981. – Т. 14, № 1. – С. 31 – 35.
243. Computational Fluid Dynamics Modeling in a Fixed Adsorbent Layer During Separation of Gas Mixtures / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky et. al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1153, No. 1.
244. Рудобашта, С. П. Определение коэффициентов массоотдачи и массопроводности из кривых кинетики / С. П. Рудобашта, М. К. Кошелева // *Технология текстильной промышленности*. – 2015. – № 6(360). – С. 175 – 180.
245. Jiang, L. Simulation and Optimal Design of Multiple-bed Pressure Swing Adsorption Systems / L. Jiang, V. G. Fox, L. T. Biegler // *AIChE Journal*. – 2004. – No. 50(11). – Pp. 2904 – 2917.
246. Аэров, М. Э. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы / М. Э. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский. – Л. : Химия, 1979. – 176 с.

247. Agarwal, A. Simulation and Optimization of Pressure Swing Adsorption Systems Using Reduced-order Modeling Superstructure-based Optimal Synthesis of Pressure Swing Adsorption Cycles for Precombustion CO<sub>2</sub> Capture / A. Agarwal, L. Biegler, S. Zitney // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – No. 48. – Pp. 2327 – 2343.
248. Experimental Study of a Novel Rapid Pressure-Swing Adsorption Based Medical Oxygen Concentrator: Effect of the Adsorbent Selectivity of N<sub>2</sub> over O<sub>2</sub> / C. Wu, R. Vermula, M. Kothare, S. Sircar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – Vol. 55(16). – Pp. 4676 – 4681.
249. Optimal Synthesis of Periodic Sorption Enhanced Reaction Processes with Application to Hydrogen Production / A. Arora, I. Bajaj, S. Iyer, M. Hasan // *Computers & Chemical Engineering*. – 2018. – No. 115. – Pp. 89 – 111.
250. Системный анализ и моделирование процессов и аппаратов химической и биотехнологии в среде comsol multiphysics [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е. И. Акулинин, А. О. Глебов, Д. Л. Дедов, С. В. Карпов, А. Д. Обухов. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2017.
251. Optimized Hollow Fiber Sorbents and Pressure Swing Adsorption Process for H-2 Recovery / B. Ohs, J. Lohaus, D. Marten et. al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57, No. 14. – Pp. 5093 – 5105.
252. Big Data-Based Optimization of a Pressure Swing Adsorption Unit for Syngas Purification: On Mapping Uncertainties from a Metaheuristic Technique / I. B. Nogueira, M. A. Martins, M. J. Regufe et. al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2020. – Vol. 59, No. 31. – Pp. 14 037 – 14 047.
253. Rao, V. R. Experimental study of a pulsed-pressure-swing-adsorption process with very small 5A zeolite particles for oxygen enrichment / V. R. Rao, S. Farooq // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53, No. 33. – Pp. 13 157 – 13 170.
254. Thermal effects on breakthrough curves of pressure swing adsorption for hydrogen purification / J. Xiao, Y. Peng, P. Bénard et. al. // *Int. Journal Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, No. 19. – Pp. 8236 – 8245.
255. Optimization of Pressure Swing Adsorption for Hydrogen Purification Based on Box-Behnken Design Method / N. Zhang, P. Bénard, R. Chahine et. al. // *Int. Journal Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, No. 7. – Pp. 5403 – 5417.
256. Artificial Neural Network Based Optimization for Hydrogen Purification Performance of Pressure Swing Adsorption / F. Ye, S. Ma, L. Tong et. al. // *Int. Journal Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, No. 11. – Pp. 5334 – 5344.
257. Hydrogen Purification Layered Bed Optimization Based on Artificial Neural Network Prediction of Breakthrough Curves / S. Ma, L. Tong, F. Ye et. al. // *Int. Journal Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, No. 11. – Pp. 5324 – 5333.
258. Zheng, X. G. Orthogonal Numerical Simulation on Multi-factor Design for Rapid Pressure Swing Adsorption / X. G. Zheng, H. Yao, Y. Huang // *Adsorption*. – 2017. – Vol. 23, No. 5. – Pp. 685 – 697.

259. Pan, M. Application of Nanosize Zeolite Molecular Sieves for Medical Oxygen Concentration / M. Pan, H. M. Omar, S. Rohani // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7, No. 8. – P. 195.

260. Akulinin, E. Numerical Study of the Dynamics of Air Separation Process by Pressure Swing Adsorption / E. Akulinin, O. Golubyatnikov, D. Dvoretzky, S. Dvoretzky // *Bulletin of the South Ural State University, Series: Mathematical Modelling, Programming and Computer Software*. – 2019. – Vol. 12, № 4. – Pp. 95 – 103.

261. Akulinin, E. The Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Process of Air Oxygen Enrichment under Uncertainty / E. Akulinin, O. Golubyatnikov, D. Dvoretzky, S. Dvoretzky // *Bulletin of the South Ural State University, Series: Mathematical Modelling, Programming and Computer Software*. – 2019. – Vol. 13, No. 2. – Pp. 5 – 16.

262. Adsorption Equilibria and Kinetics of Six Pure Gases on Pelletized Zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub> / Y. Park, Y. Ju, D. Park, C. H. Lee // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – No. 292. – Pp. 348 – 365. – DOI : 10.1016/j.cej.2016.02.046

263. Yavary, M. Competitive Adsorption Equilibrium Isotherms of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub> on Activated Carbon and Zeolite 5A for Hydrogen Purification / M. Yavary, H. Ale Ebrahim, C. Falamaki // *Journal Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 61, No. 10. – Pp. 3420 – 3427.

264. Khoramzadeh, E. Equilibrium Adsorption Study of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Synthesized Zeolites 13X, 4A, 5A, and Beta / E. Khoramzadeh, M. Mofarahi // *Journal Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 64, No. 12. – Pp. 5648 – 5664.

265. Bakhtyari, A. Pure and Binary Adsorption Equilibria of Methane and Nitrogen on Zeolite 5A / A. Bakhtyari, M. Mofarahi // *Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 59, No. 3. – Pp. 626 – 639. – DOI : 10.1021/je4005036

266. Описание адсорбции метана на микропористых углеродных адсорбентах в области сверхкритических температур на основе уравнения Дубинина–Астахова / И. Е. Меньщиков, А. А. Фомкин, А. Б. Арабей, А. В. Школин, Е. М. Стриженов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 339 – 344.

267. Adsorption of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Activated Carbon and Zeolite for Hydrogen Production / F. Lopes, C. Grande, M. Ribeiro, M. Loureiro, V. Nikolakis, A. Rodrigues // *Separation Science and Technology*. – 2009. – Vol. 44, No. 5. – Pp. 1045 – 1073.

268. Thermal Effects on the Breakthrough Curve of a Hydrogen Ternary System at a Fixed Bed / H. Ahn, C. Chun, M. Park, I. S. Ahn, C. H. Lee // *Separation Science and Technology*. – 2001. – No. 36(10). – Pp. 2121 – 2145. – DOI : 10.1081/SS-100105909

269. Nikolic, D. Modelling and Optimization of Hybrid PSA / Membrane Separation Processes / D. Nikolic, E. Kikkindes // *Adsorption*. – 2015. – No. 21(4). – Pp. 283 – 305.

270. Operating Optimization and Economic Evaluation of Multicomponent Gas Separation Process Using Pressure Swing Adsorption and Membrane

Process / H. Kim, J. Lee, S. Lee, J. Han, I. Lee // Korean Chemical Engineering Research. – 2015. – No. 53(1). – Pp. 31 – 38.

271. Boukoulava, F. Global Optimization of General Constrained Grey-box Models: New Method and its Application to Constrained PDEs for Pressure Swing Adsorption / F. Boukoulava, M. Hasan, C. Floudas // Journal of Global Optimization. – 2015. – No. 67(1–2). – Pp. 3 – 42.

272. Optimization and Analysis of Pressure Swing Adsorption Process for Oxygen Production from Air under Uncertainty / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky et. al. // Chem. Ind. Chem. Eng. Q. – 2020. – Vol. 26, No. 1. – Pp. 89 – 104. – DOI : 10.2298/CICEQ190414028A

273. Kim, S. Dynamic Optimization of a Dual Pressure Swing Adsorption Process for Natural Gas Purification and Carbon Capture / S. Kim, D. Ko, I. Moon // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – Vol. 55. – DOI : 10.1021/acs.iecr.5b04157

274. Optimizing Pressure-swing Adsorption Processes and Installations for Gas Mixture Purification and Separation / E. I. Akulinin, O. O. Golubyatnikov, D. S. Dvoretzky et. al. // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 74. – Pp. 883 – 888. – DOI : 10.3303/CET1974148

275. Optimization of Medical PSA Units for Oxygen Production / C. Santos, A. F. Portugal, F. D. Magalhaes et. al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – Vol. 45. – Pp. 1085 – 1096.

276. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / М. А. Мельгунов // Промышленный катализ в лекциях. – 2009. – № 8. – С. 65 – 106.

277. Jee, J. G. Air Separation by a small-scale Two-Bed Medical O<sub>2</sub> PSA / J. G. Jee, J. S. Lee, C. H. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – Vol. 40, No.16. – Pp. 3647 – 3658.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
1. Методология создания и исследования ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей . . . . .	8
1.1. Общая характеристика проблемы создания и исследования ресурсосберегающих циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей . . . . .	9
1.2. Элементы теории и основные закономерности физико-химических процессов на границе раздела фаз газ–твердое тело . . . . .	27
1.2.1. Пористая структура адсорбентов и адсорбционное равновесие . . . . .	28
1.2.2. Кинетика адсорбции-десорбции . . . . .	39
1.2.3. Транспорт в пористых телах. Динамика адсорбции . . . . .	43
1.3. Проблемы аппаратурно-технологического оформления процессов адсорбционного разделения газовых смесей с циклически изменяющимся давлением . . . . .	50
1.4. Современные средства и методы моделирования, оптимизации и проектирования технологических процессов и установок адсорбционного разделения газовых смесей в условиях неопределенности информации . . . . .	67
1.4.1. Построение математической модели технологического процесса разделения и очистки газовой смеси . . . . .	69
1.4.2. Параметрическая идентификация математической модели . . . . .	78
1.4.3. Анализ адекватности математической модели . . . . .	79
1.4.4. Формула аналитического метода построения ММ . . . . .	81
1.4.5. Задачи условной оптимизации и основные подходы к их решению . . . . .	82
1.4.6. Технологические процессы и установки адсорбционного разделения газовых смесей в условиях неопределенности: анализ гибкости и оптимизация . . . . .	88
2. Математическое моделирование и численное исследование динамики циклических процессов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей . . . . .	98
2.1. Математическое описание динамики процессов адсорбционного разделения и очистки газовых смесей по способу КБА . . . . .	98

2.2. Получение экспериментальных данных, параметрическая идентификация и анализ адекватности математической модели циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом . . . . .	110
2.3. Численное исследование динамики циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом . . . . .	124
2.4. Получение экспериментальных данных, параметрическая идентификация и анализ адекватности ММ процесса разделения синтез-газа и выделения водорода . . . . .	135
2.5. Численное исследование динамики циклического адсорбционного процесса разделения синтез-газа и извлечения водорода . . . . .	139
3. Оптимизация и проектирование циклических процессов и установок адсорбционного разделения и очистки газовых смесей . . . . .	148
3.1. Анализ основных компонентов оптимизационных задач циклических процессов адсорбционного разделения газовых смесей . . . . .	148
3.2. Постановки задач оптимизации конструктивных параметров и режимных переменных циклических адсорбционных процессов и установок в условиях частичной неопределенности информации . . . . .	154
3.3. Обоснование алгоритмов решения оптимизационных задач в условиях частичной неопределенности информации . . . . .	158
3.4. Исследование задачи оптимизации режимов работы циклического адсорбционного процесса обогащения воздуха кислородом . . . . .	165
3.5. Исследование задачи оптимизации режимов работы адсорбционного разделения синтез-газа и извлечения водорода . . . . .	171
3.6. Исследование задачи оптимального проектирования технологической схемы установки адсорбционного разделения и очистки газовых смесей . . . . .	178
Заключение . . . . .	188
Список литературы . . . . .	190

Научное издание

**ДВОРЕЦКИЙ Станислав Иванович**  
**ДВОРЕЦКИЙ Дмитрий Станиславович**  
**АКУЛИНИН Евгений Игоревич**  
**ГОЛУБЯТНИКОВ Олег Олегович**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ  
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Монография

Редактор Л. В. Комбарова  
Компьютерное макетирование М. А. Евсейчевой

Подписано в печать 01.12.2021.

Выход в свет 15.12.2021.

Формат 60×84/16. 12,32 усл. печ. л.

Тираж 400 экз. (1-й завод 80 экз.) Заказ № 45

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»

392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.

Тел. 8(4752) 63-81-08.

E-mail: izdatelstvo@tstu.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУ ВО «ТГТУ»

392008, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112А.

Тел. 8(4752) 63-07-46.

E-mail: типо\_tstu68@mail.ru

ISBN 978-5-8265-2417-6



9 785826 524176