

## ДВУХМОДЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА АДсорбЦИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ ПАРОВОГО РЕФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

М. Х. Х. Альруйшид<sup>1</sup>, Б. С. Дмитриевский<sup>1</sup>,  
А. А. Терехова<sup>1</sup>, А. А. Ишин<sup>2</sup>, С. А. Скворцов<sup>3</sup>

*Кафедра «Информационные процессы и управление» (1),  
terehova.aa@mail.tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;  
ООО «Энерготехпроект» (2), г. Тамбов, Россия;  
ООО «Инновационные химические технологии и продукты» (3),  
г. Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** водород; изотерма адсорбции; кинетика; математическое моделирование; численные исследования.

**Аннотация:** Поставлена и решена задача аппроксимации кинетических моделей адсорбции равновесными моделями с фиктивными коэффициентами линейных изотерм. Разработаны комплекс из двух математических моделей процесса адсорбции водорода и алгоритм расчета модельных уравнений. Проведены численные исследования процесса адсорбции многокомпонентной водородсодержащей газовой смеси.

Обозначения	
$D_k$ – коэффициент эффективного продольного перемешивания $k$ -го компонента, м <sup>2</sup> /с;	$h_k$ – теплота сорбции $k$ -го компонента, Дж/моль;
$L$ – длина адсорбционного слоя, м;	$t$ – время, с;
$M$ – масса молярная, кг/моль;	$x$ – координата продольная, м
$P_{in}$ – давление газовой смеси на входе, Па;	$y_{in}$ – объемная концентрация на входе, об.%;
$R$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);	$\alpha$ – коэффициент теплоотдачи от гранул к потоку газа, Вт/(м <sup>2</sup> ·К);
$T, T_a$ – температуры соответственно газовой смеси и адсорбента, К;	$\beta_k$ – коэффициент кинетический эффективный $k$ -го компонента, 1/с;
$a_k, a_k^*$ – соответственно сорбция и равновесная концентрация $k$ -го компонента в адсорбенте, моль/м <sup>3</sup> ;	$\gamma, \gamma_a$ – удельные теплоемкости соответственно газа и адсорбента, Дж/(кг·с);
$b_{i,k}$ – параметр изотермы $i$ для $k$ -го компонента;	$\lambda_a$ – коэффициент теплопроводности адсорбента, Вт/(м·К);
$c_k$ – концентрация мольная $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м <sup>3</sup> ;	$\epsilon, \epsilon_0$ – порозности слоя соответственно общая и без учета порозности адсорбента;
$d$ – диаметр гранулы, м;	$\mu$ – коэффициент динамической вязкости, Па·с;
$u$ – скорость газа, м/с;	$\rho$ – плотность газа мольная, моль/м <sup>3</sup> ;
	$\rho_a$ – плотность адсорбента, кг/м <sup>3</sup> ;

## Введение

Водород – один из важнейших продуктов мировой химической промышленности. На сегодняшний день в мире потребляется 75 млн т водорода. Потребление водорода в мире каждые пятнадцать лет увеличивается в два раза. Более 75 % водорода расходуется на производство аммиака и в нефтеперерабатывающей промышленности. Также наблюдается постоянный рост потребления водорода в энергетическом секторе.

Основным способом производства водорода является паровой риформинг природного газа, который в структуре объема мирового производства занимает 75 % и позволяет получать производственный водород с самой низкой себестоимостью 2,5...5 долларов за 1 кг. Как указывает ряд исследователей, имеется значительный резерв по снижению себестоимости до 1,5...3 долларов за 1 кг водорода за счет оптимизации конструктивных характеристик технологического оборудования и законов управления технологическим процессом [1].

Одной из ключевых стадий технологического процесса является процесс адсорбционного разделения продуктов риформинга с целью получения водорода высокой чистоты (99,99 об.%). Процесс адсорбционного разделения организуется, как правило, по принципу короткоциклового адсорбции (КЦА). Промышленные установки КЦА получения водорода представляют собой сложнейший технологический объект, который может состоять из 4 – 10 адсорберов объемом 3...20 м<sup>3</sup>, большого количества запорной арматуры (20 – 50 отсечных и регулируемых клапанов), ресиверов, контрольно-измерительных средств. Все эти элементы технологической схемы находятся в сложном взаимодействии между собой и окружающей средой. Сложность и масштабы установки КЦА и процессов, протекающих в ней, требуют крайне высоких экономических затрат на их научные исследования путем физического моделирования. Поэтому актуальным является использование методов математического моделирования для исследования и управления процессом адсорбционного получения водорода. Однако при математическом моделировании процесса адсорбции водорода из продуктов парового риформинга природного газа исследователи сталкиваются с проблемой решения системы уравнений в частных производных большой размерности. Основными источниками данной проблемы являются: 5-6 компонентная рабочая газовая смесь, наличие 4 – 10 адсорберов с рециклами, наличие в адсорбере 2-3 слоев разнотипных адсорбентов, отсутствие статических режимов. Поэтому весьма актуальным является поиск путей повышения эффективности численного исследования сложных адсорбционных процессов.

Цель работы – исследование ошибки аппроксимации «сложных» кинетических моделей в окрестности «рабочей точки» равновесными моделями с фиктивными параметрами линейных изотерм адсорбции.

### Математические модели процесса адсорбции

Рассмотрим цилиндрический адсорбционный слой с продольной осью  $Ox$ . Начало координат соответствует входу газовой смеси в адсорбционный слой. Для математической модели приняты следующие основные допущения: 1) газовая смесь является идеальным газом; 2) принимается одномерный пространственный характер протекания процессов; 3) теплообмен с окружающей средой отсутствует; 4) гранулы адсорбента шарообразной формы; 5) изотерма адсорбции совпадает с изотермой десорбции.

**Модель 1.** В соответствии с принятыми допущениями математическое описание процесса адсорбции многокомпонентной водородсодержащей газовой смеси определяется следующими уравнениями [2, 6 – 8]:

– покомпонентного (диоксид углерода  $\text{CO}_2 - k = 1$ , монооксид углерода  $\text{CO} - k = 2$ , водород  $\text{H}_2 - k = 3$ , метан  $\text{CH}_4 - k = 4$ , азот  $\text{N}_2 - k = 5$ ) материального баланса в адсорбционном слое ( $0 < x < L, t > 0$ )

$$\frac{\partial c_k(x, t)}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial a_k(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial(u(x, t)c_k(x, t))}{\partial x} = D_k \frac{\partial^2 c_k(x, t)}{\partial x^2}, \quad k = \overline{1, 5}; \quad (1)$$

– кинетики адсорбции

$$\frac{\partial a_k(x, t)}{\partial t} = \beta_k (a_k^*(x, t) - a_k(x, t)), \quad k = \overline{1, 5}; \quad (2)$$

– изотерм адсорбции

$$a_k^* = (b_{1,k} - b_{2,k} T_a) b_{3,k} e^{b_{4,k}/T_a} c_k \left[ 1 + \sum_{i=1}^5 (b_{3,i} e^{b_{4,i}/T_a} c_i) \right]^{-1}, \quad k = \overline{1, 5}; \quad (3)$$

– теплового баланса для газовой фазы

$$\gamma_{\text{г}} \rho \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} + \gamma_{\text{г}} \rho \frac{\partial(u(x, t)T(x, t))}{\partial x} - \frac{6\alpha(1-\varepsilon)}{d} (T_a(x, t) - T(x, t)) = 0; \quad (4)$$

– теплового баланса для твердой фазы (адсорбента)

$$\gamma_{\text{а}} \rho_{\text{а}} \frac{\partial T_{\text{а}}(x, t)}{\partial t} + \frac{6\alpha(1-\varepsilon)}{d} (T_{\text{а}}(x, t) - T(x, t)) - \sum_{k=1}^5 h_k \frac{\partial a_k}{\partial t} = \lambda_{\text{а}} \frac{\partial^2 T_{\text{а}}(x, t)}{\partial x^2}; \quad (5)$$

– сохранения импульса

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -150 \frac{1-\varepsilon_0}{d^2 \varepsilon_0^2} \mu u(x, t) - 1,75 M \rho \frac{1-\varepsilon_0}{d \varepsilon_0} u^2(x, t); \quad (6)$$

– состояния идеального газа

$$P(x, t) = \sum_{k=1}^5 c_k(x, t) R T(x, t). \quad (7)$$

Начальные и граничные условия для системы (1) – (7) приведены в работе [6].

Таким образом, система уравнений (1) – (7) является замкнутой системой уравнений, которая связывает следующие неизвестные: профили концентраций  $c_k(x, t)$ ,  $a_k(x, t)$  и температурных полей  $T(x, t)$ ,  $T_{\text{а}}(x, t)$ ; скорость  $u(x, t)$  и давление  $P(x, t)$  газовой смеси.

**Модель 2.** Рассмотрим наиболее простой модельный случай процесса адсорбции. Для модели 2 введем следующие дополнительные допущения: 1) изотермы сорбции линейные; 2) адсорбционное равновесие достигается мгновенно; 3) процесс адсорбции протекает в изотермических условиях; 4) продольное перемешивание в зернистом слое отсутствует; 5) гидравлическое сопротивление в слое описывается законом Дарси.

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание процесса адсорбции многокомпонентной водородсодержащей газовой смеси определяется следующими уравнениями [3]:

– покомпонентного в адсорбционном слое ( $0 < x < L, t > 0$ )

$$\left(1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} b_{5,k}\right) \frac{\partial c_k(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial(u(x,t)c_k(x,t))}{\partial x} = 0, \quad k = \overline{1,5}; \quad (8)$$

– изотерм адсорбции

$$a_k^* = b_{5,k} c_k, \quad k = \overline{1,5}; \quad (9)$$

– сохранения импульса

$$\sum_{i=1}^5 \frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} = -k_f u(x,t) RT(x,t); \quad (10)$$

– начальные условия для уравнения (8)  $0 < x < L, t = 0$ :

$$c_k(x,t)|_{t=0} = c_{k,0}(x), \quad k = \overline{1,5}; \quad (11)$$

– граничные условия на входе ( $x = 0, t > 0$ ) и выходе ( $x = L, t > 0$ ) слоя:

$$c_k(x,t)|_{x=0} = c_{in,k}(t) = \frac{P_{in} y_{in,k}}{RT}, \quad \frac{\partial c_k(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad k = \overline{1,5}. \quad (12)$$

Система уравнений (8) – (12) является замкнутой системой, которая связывает следующие неизвестные: профили концентраций  $c_k(x, t)$ ; скорость  $u(x, t)$ .

Таким образом, применение модели 2 позволяет значительно сократить размерность модельной системы уравнений.

### Численный эксперимент и анализ результатов

Для расчета уравнений математических моделей 1 и 2 использовался метод прямых с дискретизацией пространственной переменной на 100 узлов [5]. Для аппроксимации первой и второй производных по пространственной переменной использовалась центральная конечная разность [5]. Значения основных параметров математических моделей для мелкопористого активированного угля приведены в табл. 1 [4].

Таблица 1

Параметры численного эксперимента

Параметр модели	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
$b_1$	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$0,164 \cdot 10^{-2}$
$b_2$	$7,00 \cdot 10^{-5}$	$9,07 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$7,30 \cdot 10^{-7}$
$b_3$	0,01	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-2}$
$b_4$	1 030	1 750	1 230	1 160	326
$\beta_k, 1/c$	0,2	0,75	2,0	0,8	0,96
$D_k, м^2/c$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$h_k,$ кДж/моль	20,0	20,92	11,72	22,2	20,0

Для решения задачи аппроксимации модели 1 равновесным аналогом с фиктивными коэффициентами (модель 2) введена в рассмотрение функция невязки

$$F = \sum_{k=1}^5 \sum_{i=1}^n (y_{\text{out}, k, i, 1} - y_{\text{out}, k, i, 2}(b_5))^2, \quad (13)$$

где  $n$  – количество точек измерения выходной кривой;  $y_{\text{out}, k, i, 1}$ ,  $y_{\text{out}, k, i, 2}$  – объемная концентрация  $k$ -го компонента в  $i$ -точке измерения на выходе адсорбционного слоя для модели 1 и 2, соответственно;  $b_5$  – вектор фиктивных параметров линейных изотерм адсорбции в модели 2.

Решается оптимизационная задача вида

$$b_5^* = \underset{b_5}{\text{arg min}} F(b_5). \quad (14)$$

Коэффициенты линейных изотерм адсорбции в модели 2, полученные в результате решения задачи (14) методом Нелдера-Мида, составляют:  $\text{CO}_2$  –  $2,8185 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{CO}$  –  $1,2258 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{H}_2$  –  $1,7956 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{CH}_4$  –  $1,7388 \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{N}_2$  –  $0,00282$ .

На рисунке 1 приведены результаты расчетов выходных кривых по моделям 1 и 2 с вышеприведенными коэффициентами линейных изотерм. Анализ зависимостей показывает, что использование равновесной модели 2 обеспечивает совпадения качественного характера выходных кривых. При этом имеется ряд недостатков: занижается время наступления концентрации проскока; уменьшаются динамические выбросы концентраций, связанные с конкурирующей адсорбцией; возникают погрешности в расчетах установившихся концентраций.

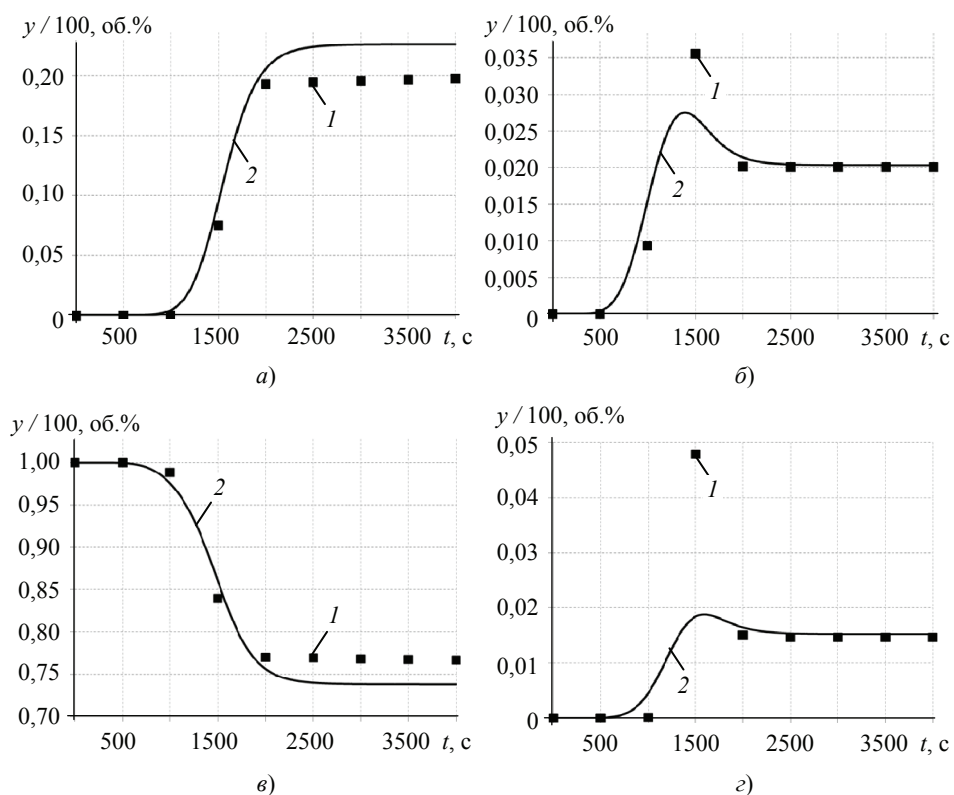


Рис. 1. Графики выходных кривых моделей 1, 2:

$a - \text{CO}_2$ ;  $б - \text{CO}$ ;  $в - \text{H}_2$ ;  $з - \text{CH}_4$

## Заключение

Таким образом, поставлена и решена задача аппроксимации кинетических моделей адсорбции равновесными моделями. Разработан комплекс из двух математических моделей процесса адсорбции водорода. Проведены численные исследования и показана принципиальная возможность аппроксимации кинетических моделей адсорбции равновесными моделями с фиктивными коэффициентами линейных изотерм.

### Список литературы

1. Kidnay, A. J. *Fundamentals of Natural Gas Processing* / A. J. Kidnay, W. R. Parrish. – CRC Press, 2006. – 429 p.
2. Lopes, F. V. S. Activated Carbon for Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: Multicomponent Breakthrough Curves and PSA Performance / F. V. S. Lopes, C. A. Grande, A. E. Rodrigues // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – Vol. 66, Issue 3. – P. 303 – 317. doi: 10.1016/j.ces.2010.10.034
3. Ruthven, D. M. *Pressure Swing Adsorption* / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. S. Knaebel. – VCH Publishers, 1994. – 352 p.
4. Layered Two- and Four-Bed PSA Processes for H<sub>2</sub> Recovery from Coal Gas / S. Ahn, Y.-W. You, D.-G. Lee [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2012. – Vol. 68, Issue 1. – P. 413 – 423. doi: 10.1016/j.ces.2011.09.053
5. Schiesser, W. E. *Method of Lines PDE Analysis in Biomedical Science and Engineering* / W. E. Schiesser. – Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2016. – 356 p.
6. Моделирование и оптимизация циклических адсорбционных процессов обогащения газовых смесей водородом / А. А. Ишин, С. А. Скворцов, В. Г. Матвейкин [и др.] // *Теоретические основы химической технологии*. – 2019. – Т. 53, № 5. – С. 559 – 571. doi: 10.1134/S0040357119040043
7. Оптимизация и управление циклическим процессом адсорбционного обогащения воздуха кислородом / В. Г. Матвейкин, С. А. Скворцов, Е. И. Акулинин, С. И. Дворецкий // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2018. – Т. 24, № 4. – С. 556 – 568. doi: 10.17277/vestnik.2018.04.pp.556-568
8. Автоматизация процесса адсорбционного разделения газовых смесей и получения водорода / В. Г. Матвейкин, А. А. Ишин, С. А. Скворцов, С. И. Дворецкий // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 548 – 556. doi: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.548-556

---

## A Two-Model Complex for Research into the Process of Adsorption Obtaining Hydrogen from Natural Gas Steam Reforming Products

M. Kh. Kh. Alruishid<sup>1</sup>, B. S. Dmitrievsky<sup>1</sup>,  
A. A. Terekhova<sup>1</sup>, A. A. Ishin<sup>2</sup>, S. A. Skvortsov<sup>3</sup>

*Department of Information Processes and Management (1),  
terekhova.aa@mail.tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia;  
LLC “Energotekhpriekt” (2), Tambov, Russia;  
LLC “Innovative Chemical Technologies and Products” (3),  
Tambov, Russia*

**Keywords:** hydrogen; isotherm of adsorption; kinetics; mathematical modeling; numerical studies.

**Abstract:** The problem of approximation of kinetic models of adsorption by equilibrium models with fictitious coefficients of linear isotherms is set and solved. A complex of two mathematical models of the hydrogen adsorption process and an algorithm for calculating model equations has been developed. Numerical studies of the adsorption process of a multicomponent hydrogen-containing gas mixture have been carried out.

### References

1. Kidnay A.J., Parrish W.R. *Fundamentals of Natural Gas Processing*, CRC Press, 2006, 429 p.
2. Lopes F.V.S., Grande C.A., Rodrigues A.E. Activated Carbon for Hydrogen Purification by Pressure Swing Adsorption: Multicomponent Breakthrough Curves and PSA Performance, *Chemical Engineering Science*, 2011, vol. 66, issue 3, pp. 303-317, doi: 10.1016/j.ces.2010.10.034
3. Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, 1994, 352 p.
4. Ahn S., You Y.-W., Lee D.-G. [et al.] Layered Two- and Four-Bed PSA Processes for H<sub>2</sub> Recovery from Coal Gas, *Chemical Engineering Science*, 2012, vol. 68, issue 1, pp. 413-423, doi: 10.1016/j.ces.2011.09.053
5. Schiesser W.E. *Method of Lines PDE Analysis in Biomedical Science and Engineering*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2016, 356 p.
6. Ishin A.A., Skvortsov S.A., Matveykin V.G., Dvoretzkiy D.S., Dvoretzkiy S.I. [Modeling and optimization of cyclic adsorption processes of enrichment of gas mixtures with hydrogen], *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical foundations of chemical technology], 2019, vol. 53, no. 5, pp. 559-571, doi: 10.1134/S0040357119040043 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Matveykin V.G., Skvortsov S.A., Akulinin Ye.I., Dvoretzkiy S.I. [Optimization and control of the cyclic process of adsorption enrichment of air with oxygen], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2018, vol. 24, no. 4, pp. 556-568, doi: 10.17277/vestnik.2018.04.pp.556-568 (In Russ., abstract in Eng.)
8. Matveykin V.G., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretzkiy S.I. [Automation of the process of adsorption separation of gas mixtures and hydrogen production], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 4, pp. 548-556, doi: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.548-556 (In Russ., abstract in Eng.)

---

## Zwei-Modell-Komplex für die Forschung des Prozesses der Adsorptionsgewinnung von Wasserstoff aus dampfreformierenden Produkten von Erdgas

**Zusammenfassung:** Das Problem der Approximation kinetischer Adsorptionsmodelle durch Gleichgewichtsmodelle mit fiktiven Koeffizienten linearer Isothermen ist gestellt und gelöst. Es sind ein Komplex aus zwei mathematischen Modellen des Wasserstoffadsorptionsprozesses und ein Algorithmus zur Berechnung von Modellgleichungen entwickelt. Numerische Studien zum Adsorptionsprozess eines wasserstoffhaltigen Mehrkomponenten-Gasgemisches sind durchgeführt.

## **Complexe à deux modules pour l'étude du procédé d'adsorption d'hydrogène à partir des produits de reformage à la vapeur de gaz naturel**

**Résumé:** Est résolu le problème de l'approximation des modèles cinétiques d'adsorption par des modèles d'équilibre avec des coefficients fictifs des isothermes linéaires. Sont élaborés un complexe de deux modèles mathématiques du processus de l'adsorption de l'hydrogène et un algorithme de calcul des équations du modèle. Sont réalisées les études numériques du processus de l'adsorption d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène à plusieurs composants.

---

**Авторы:** *Альруйшид Моханад Хилаль Хамиди* – аспирант кафедры «Информационные процессы и управление»; *Дмитриевский Борис Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Информационные процессы и управление»; *Терехова Анастасия Андреевна* – аспирант кафедры «Информационные процессы и управление», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Ишин Андрей Анатольевич* – инженер-проектировщик ООО «Энерготехпроект», г. Тамбов, Россия; *Скворцов Сергей Александрович* – кандидат технических наук, доцент, генеральный директор ООО «Инновационные химические технологии и продукты», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** *Литовка Юрий Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.