

УДК 531.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДОМ

© 2019 г. А. А. Ишин<sup>1</sup>, С. А. Скворцов<sup>1</sup>, В. Г. Матвейкин<sup>2</sup>, Д. С. Дворецкий<sup>1</sup>, С. И. Дворецкий<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Корпорация «Росхимзащита», Тамбов, Россия

\*E-mail: sdvoretzky@mail.tstu.ru

Поступила в редакцию 16.10.2017 г.

После доработки 12.10.2018 г.

Принята к публикации 04.12.2018 г.

Разработана математическая модель динамики процесса короткоциклового безнагревной адсорбции, осуществляемого в четырехадсорберной установке с цеолитовым адсорбентом СаА при разделении многокомпонентных газовых смесей с целью концентрирования водорода. Предложено оригинальное описание процесса массопереноса адсорбтива ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ) из газовой фазы в твердую фазу адсорбента для смешанно-диффузионной области в зависимости от скорости газовой фазы в слое адсорбента. Проведено численное исследование влияния нагрузки по сырью и управляющих переменных на динамику циклического адсорбционного процесса обогащения газовой смеси водородом. Сформулирована и методом имитационного моделирования исследована задача адаптивной оптимизации режимных переменных этого процесса.

**Ключевые слова:** короткоцикловая безнагревная адсорбция, цеолитовый адсорбент, изотерма адсорбции, кинетика, математическая модель, вычислительный эксперимент, оптимизация, адаптивное управление

**DOI:** 10.1134/S0040357119040043

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия все более распространенным становится использование циклических адсорбционных процессов для разделения газовых смесей и концентрирования целевых продуктов (в русскоязычной литературе **КБА** – короткоцикловая безнагревная адсорбция, в англоязычной **PSA** – pressure swing adsorption), которые не предполагают наличия внешнего источника тепла.

Короткоцикловые процессы адсорбционного разделения смесей газов широко применяют в промышленности для выделения водорода, обогащения воздуха кислородом, безнагревной осушки газов, разделения углеводородов, концентрирования диоксида углерода, извлечения метана и т.п. Одной из актуальных задач в области адсорбционного разделения является извлечение водорода из водородсодержащих технологических потоков (газы конверсии и окисления углеводородов, нефтезаводские газы, синтез-газ и др.). Типичными веществами, сопутствующими водороду, являются азот, оксид и диоксид углерода, метан. Особенно актуально адсорбционное концентрирование водоро-

да является тот факт, что в смесях водородсодержащих газов сопутствующие водороду компоненты имеют более высокие значения адсорбционной селективности [1].

Анализ многочисленных работ зарубежных и российских ученых в области адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей и концентрирования целевого продукта (водорода, кислорода, углекислого газа и др.) позволил определить место данной статьи среди других работ, ее актуальность и перспективность [2–11].

Так, в работах [2–8] представлены результаты численных исследований влияния режимных переменных (давления, температуры, расхода исходной смеси) на динамику и эффективность адсорбционного разделения двух- ( $H_2-CO_2$ ), трех- ( $H_2-CO_2-CO$ ), четырех- ( $H_2-CO_2-CO-CH_4$ ), пяти- ( $H_2-CO_2-CO-CH_4-N_2$ ) и шестикомпонентных ( $H_2-CO_2-CO-H_2O-Ar-N_2$ ) смесей и концентрирования водорода с использованием активного угля и металлоорганических соединений в качестве адсорбентов. В работах [2, 3] при расчете условий равновесия многокомпонентной смеси используются изотермы сорбции индиви-

**Таблица 1.** Стадии адсорбционного процесса концентрирования водорода в четырехадсорберной установке КБА ( $A_1$ – $A_4$  – адсорберы, АД – адсорбция, ВД – выравнивание давления, СБ – сброс (уменьшение) давления, РГ – регенерация, ПД – подъем давления)

$A_1$	АД		ВД1	ВД2		СБ	РГ	ВД3	ВД4	ПД	
$A_2$	ВД4	ПД		АД		ВД1	ВД2		СБ	РГ	ВД3
$A_3$	СБ	РГ	ВД3	ВД4	ПД		АД		ВД1	ВД2	
$A_4$	ВД1	ВД2		СБ	РГ	ВД3	ВД4	ПД		АД	

дуальных веществ, методом вычислительного эксперимента изучены особенности функционирования десятиадсорберной установки с вакуумной регенерацией (в английской литературе – VPSA) и четырехадсорберной установки PSA с металлоорганическим адсорбентом нового типа, установлена возможность извлечения водорода с чистотой 99.981 об. % при степени извлечения 81.6% [2] и 99.9 об. % при степени извлечения 48.05% [4]. В работах [6, 7] представлены результаты численных исследований влияния количества стадий выравнивания давлений, их последовательности и использования комбинаций различных слоев адсорбентов на чистоту и степень извлечения водорода из двухкомпонентной смеси ( $H_2$ – $CH_4$ ) в установке PSA с использованием изотермы равновесия Ленгмюра–Фрейндлиха. Установлено, что использование шестиадсорберной установки с двумя операциями выравнивания давлений обеспечивает наилучшее сочетание чистоты продукционного водорода (~99 об. %) при достижении степени извлечения ~83%.

В работе [9] методом вычислительного эксперимента исследованы зависимости чистоты извлекаемого углекислого газа из девятикомпонентной газовой смеси с использованием активного угля и установлено, что использование 7 адсорберов установки КБА (вместо 3 или 4 адсорберов) позволяет повысить чистоту продукционного углекислого газа с 95.1 до 98.9 об. % при снижении степени извлечения от 90.2 до 86.1%. В работах [10, 11] исследуются математические модели динамики циклического адсорбционного процесса извлечения  $CO_2$  из двухкомпонентной газовой смеси ( $CO_2$ – $N_2$ ) на цеолите 13X с использованием изотермы Ленгмюра, сформулирована и исследована задача оптимального проектирования PSA-установок (вакуум-напорного типа – VPSA и фракционного вакуум-напорного типа – FVPSA) по комплексному критерию – отношению энергозатрат установки PSA к чистоте продукционного диоксида углерода. Установлено, что установки, реализованные по схемам FVPSA и VPSA, обеспечивают извлечение диоксида углерода с чистотой ~90 и ~72 об. % соответственно, причем удельная мощность установки по схеме FVPSA в среднем в 2.5 раза выше.

Целью данной работы является разработка математической модели динамики циклического

процесса адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси и применение метода математического моделирования для исследования системных связей и закономерностей этого процесса и повышения эффективности функционирования установок КБА при концентрировании водорода.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ВОДОРОДОМ

Технологический процесс концентрирования водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси с циклически изменяющимся давлением осуществляется в четырехадсорберной установке КБА (рис. 1) [12].

Установка предназначена для концентрирования водорода до 99.99 об. % из газовой смеси, содержащей водород в количестве  $65 \pm 2$  об. %, диоксид углерода –  $34 \pm 2$  об. % и оксид углерода –  $1 \pm 0.5$  об. %. Исходная газовая смесь подается в установку после предварительной осушки (стадия осушки в данной работе не рассматривается) с избыточным давлением 2.1 МПа и температурой 30°C. Подъем давления в адсорберах  $A_1$ – $A_4$  производится открытием управляемых клапанов  $K_{1,1}$ ,  $K_{2,1}$ ,  $K_{3,1}$  и  $K_{4,1}$  соответственно, через которые газовая смесь подводится к слою адсорбента. Продукционный водород выводится из адсорберов через управляемые клапаны  $K_{1,2}$ ,  $K_{2,2}$ ,  $K_{3,2}$  и  $K_{4,2}$  и направляется к потребителям через ресивер Р. Противоточная регенерация слоя адсорбента в колоннах осуществляется путем пропускания продувочной (обогащенной водородом) газовой смеси через клапаны  $K_{12}$ ,  $K_{13}$ ,  $K_{14}$ ,  $K_{23}$ ,  $K_{24}$  и  $K_{34}$ , а через клапаны  $K_{1,3}$ ,  $K_{2,3}$ ,  $K_{3,3}$  и  $K_{4,3}$  осуществляется отвод продувочного газа на этапе регенерации адсорбента.

Согласованная работа клапанов установки КБА обеспечивает последовательное осуществление в каждом адсорбере всех стадий циклического адсорбционного процесса, представленных в табл. 1.

В качестве адсорбентов в циклических адсорбционных процессах широко используются гранулированные активные угли и цеолит СаА, обладающие наибольшей емкостью и селективностью

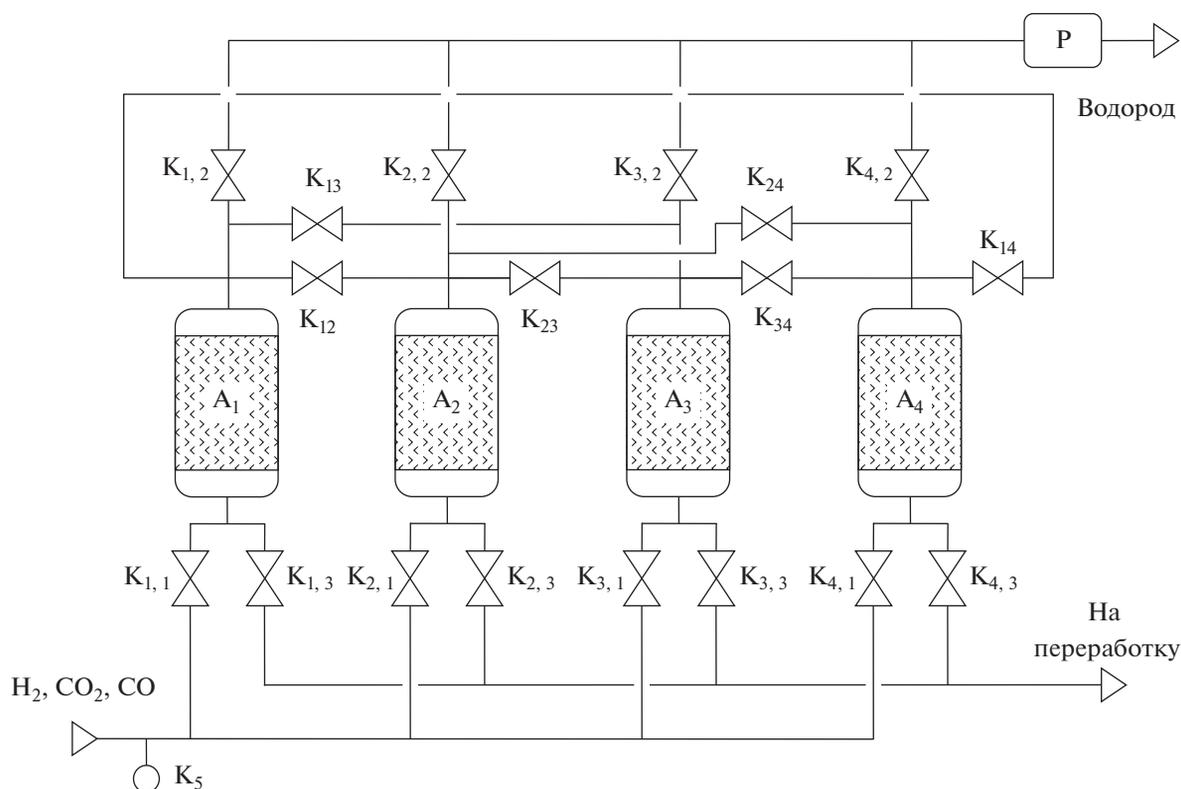
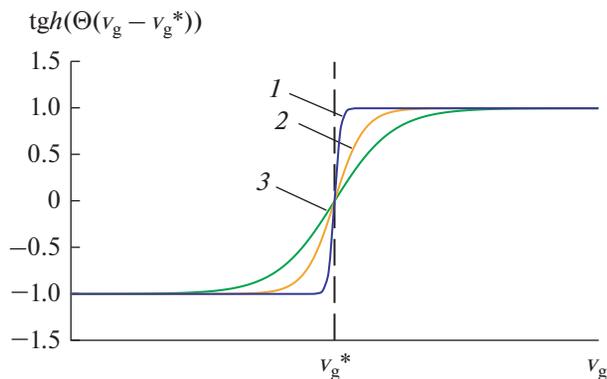


Рис. 1. Технологическая схема четырехадсорберной установки КБА для концентрирования водорода:  $A_1$ – $A_4$  – адсорберы, К – управляемые клапаны, Р – ресивер.

по  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  [1, 13]. При адсорбции (десорбции)  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  цеолитовым адсорбентом в адсорберах  $A_1$ – $A_4$  установки КБА протекают следующие массо- и теплообменные процессы: а) диффузия  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в потоке газовой смеси; б) массообмен  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и теплообмен между газовой фазой и адсорбентом; в) адсорбция  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  на поверхности и в микропорах гранул цеолитового адсорбента с выделением тепла и десорбция  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  из микропор и с поверхности гранул с поглощением тепла. Анализ результатов физического моделирования показал, что диффузия  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и распространение тепла в газовом потоке и гранулированном адсорбенте осуществляются в основном в продольном направлении относительно движения потока газовой смеси в адсорбере (по высоте слоя адсорбента). При этом процесс обогащения газовой смеси водородом при адсорбции преимущественно  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  гранулированным цеолитовым адсорбентом осуществляется в смешанно-диффузионной области и определяется коэффициентами внешней массоотдачи и внутренней диффузии, скоростью газовой смеси в слое адсорбента, а также равновесными соотношениями концентраций  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  в фазах.

При математическом описании процесса обогащения газовой смеси водородом в установке КБА принимали следующие допущения: 1) исходная газовая смесь является трехкомпонентной (содержит 1 –  $\text{H}_2$  с концентрацией  $65 \pm 2$  об. %, 2 –  $\text{CO}_2$  с концентрацией  $34 \pm 2$  об. % и 3 –  $\text{CO}$  с концентрацией  $1 \pm 0.5$  об. %) и рассматривается как идеальный газ, что вполне допустимо при давлении в адсорбере до  $200 \times 10^5$  Па [14]; 2) диаметр и высота насыпного слоя цеолитового адсорбента СаА составляли 0.26 и 1.9 м соответственно; диаметр гранул – 3.2 мм, коэффициент пористости гранул  $\sim 0.394$  и диаметр транспортных пор  $\sim 0.5 \times 10^{-3}$  м; 3) геометрические размеры адсорбционного слоя считали постоянными в течение заданного срока эксплуатации  $\sim 10^5$  ч [15]; 4) слой адсорбента представляет собой сплошную среду с коэффициентом порозности  $\epsilon$ , учитывающим пористость гранул; 5) десорбционная ветвь изотерм сорбции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  на гранулированном цеолите СаА совпадает с адсорбционной и носит нелинейный характер [16].

В соответствии с принятыми допущениями математическое описание циклического процесса адсорбционного разделения многокомпонентной газовой смеси и концентрирования водорода в установке КБА включает следующие уравнения [17].



**Рис. 2.** Описание непрерывного перехода из области внешнего массообмена к области внутридиффузионного процесса адсорбции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  цеолитовым адсорбентом СаА в зависимости от переходной скорости  $v_g^*$  газовой фазы: 1 – при  $\theta = \theta_1$ , 2 – при  $\theta = \theta_2$ , 3 – при  $\theta = \theta_3$ ,  $\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$ .

1. Уравнение покомпонентного ( $k = 1 - \text{H}_2$ , 2 –  $\text{CO}_2$ , 3 –  $\text{CO}$ ) материального баланса в потоке газовой смеси по высоте слоя адсорбента:

$$\frac{\partial c_k(x,t)}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_k}{\partial t} + \frac{\partial(v_g c_k(x,t))}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_g^k(x) \frac{\partial c_k(x,t)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $v_g$  – скорость газовой смеси, м/с;  $c_k$  – мольная концентрация  $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м<sup>3</sup>;  $a_k$  – величина сорбции  $k$ -го компонента в адсорбенте, моль/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – коэффициент порозности адсорбента с учетом пористости гранул, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $D_g^k$  – эффективный коэффициент продольного перемешивания  $k$ -го компонента в газовой смеси, м<sup>2</sup>/с;  $x$  – пространственная координата по длине (высоте) слоя адсорбента, м;  $t$  – время, с.

В уравнении (1) первое слагаемое описывает скорость накопления  $k$ -го компонента смеси в газовой фазе; второе слагаемое – скорость накопления  $k$ -го компонента в адсорбенте; третье слагаемое – конвективный перенос вещества в слое адсорбента; четвертое слагаемое – продольное перемешивание  $k$ -го компонента в слое адсорбента.

2. Уравнение массопереноса адсорбтива ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) из газовой фазы в твердую фазу адсорбента (через границу раздела фаз):

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \frac{F_k^2 - F_k^1}{2} (\text{tgh}(\theta(v_g - v_g^*)) + 1) + F_k^1, \quad (2)$$

$$k = 1, 2, 3,$$

где  $F_k^1$  – правая часть уравнения кинетики нестационарного конвективного (внешнего) массообмена,  $F_k^1 = \beta_k^1 (c_k - c_k^*)$ ;  $\beta_k^1$  – коэффициент массоотдачи, отнесенный к концентрации адсорбтива в газовой фазе;  $c_k^*$  – концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз или равновесная текущей величине адсорбции  $a_k$ ;  $F_k^2$  – правая часть уравнения кинетики внутридиффузионного процесса адсорбции,  $F_k^2 = \beta_k^2 (a_k^* - a_k)$ ;  $\beta_k^2$  – кинетический коэффициент;  $a_k^*$  – величина адсорбции, равновесная текущей концентрации адсорбтива  $c_k$  в потоке газовой смеси на внешней поверхности гранул;  $\theta$  – формальный коэффициент, устанавливающий размеры смешанно-диффузионной области;  $v_g^*$  – скорость газовой смеси, определяющая переход из диффузионной области в кинетическую область переноса адсорбтива ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ).

Уравнение (2) представляет собой описание кинетики адсорбции для смешанно-диффузионной области переноса адсорбтива ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) через границу раздела фаз (рис. 2): при скорости газовой смеси ниже переходной скорости  $v_g^*$  процесс адсорбции лимитируется процессом внешней массоотдачи с коэффициентом  $\beta_k^1$ , в противном случае – процессом внутренней диффузии в гранулах адсорбента с кинетическим коэффициентом  $\beta_k^2$ . Гиперболический тангенс и формальный коэффициент  $\theta$  наряду с  $v_g^*$  описывают непрерывный переход из области внешнего массообмена в область внутридиффузионного процесса адсорбции  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  цеолитовым адсорбентом СаА.

Кинетические коэффициенты массоотдачи  $\beta_k^1$ ,  $\beta_k^2$ , граничная скорость  $v_g^*$  и формальный параметр  $\theta$  определялись путем решения регуляризованной экстремальной задачи идентификации кинетических параметров математической модели адсорбционного процесса концентрирования водорода с использованием экспериментальных данных, полученных методом физического моделирования установки КБА в лабораторных и опытно-промышленных условиях:  $v_g^* = 0.022$  м/с;  $\beta_{\text{H}_2}^1 = 0.816$  1/с;  $\beta_{\text{CO}_2}^1 = 0.021$  1/с;  $\beta_{\text{CO}}^1 = 0.084$  1/с;  $\beta_{\text{H}_2}^2 = 0.73$  1/с;  $\beta_{\text{CO}_2}^2 = 0.012$  1/с;  $\beta_{\text{CO}}^2 = 0.059$  1/с,  $\theta = 18.2$ .

Величина адсорбции  $a_k^*$ , равновесная текущей концентрации адсорбтива  $c_k$  в потоке на внешней поверхности гранул, рассчитывается по уравнению изотермы Ленгмюра–Фрейндлиха [18].

3. Уравнение, описывающее распространение тепла в потоке газовой смеси по высоте адсорбента:

$$c_p^g \rho_g \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial t} + c_p^g \rho_g v_g \frac{\partial T_g(x,t)}{\partial x} - \frac{\alpha}{\varepsilon} S_{ud} \times [T_a(x,t) - T_g(x,t)] - \frac{4K_{env}}{\varepsilon d_A} [T_{env} - T_g(x,t)] = \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad (3)$$

где  $c_p^g$ ,  $\rho_g$  – удельная теплоемкость и молярная плотность газовой смеси, Дж/(моль К) и моль/м<sup>3</sup> соответственно;  $T_g$  – температура газовой смеси, К;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газовой смеси, Вт/(м К);  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи от поверхности гранул адсорбента к потоку газовой смеси, Вт/(К м<sup>2</sup>);  $S_{ud} = (1 - \varepsilon) \frac{3}{r_{gr}}$  – коэффициент удельной поверхности гранул адсорбента, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $K_{env}$  – коэффициент теплопередачи от потока газовой смеси к окружающей среде, Вт/(К м<sup>2</sup>);  $d_A$  – диаметр адсорбера, м;  $T_{env}$  – температура окружающей среды, К.

В уравнении (3) первое слагаемое описывает накопление тепла в газовой фазе; второе слагаемое – конвективную составляющую переноса тепла; третье слагаемое – теплоотдачу от газовой фазы к твердой фазе (адсорбенту); четвертое слагаемое – теплопередачу от газовой фазы к окружающей среде через стенку адсорбера; пятое слагаемое – продольную теплопроводность газовой фазы по высоте слоя адсорбента.

4. Уравнение, описывающее изменение температуры в адсорбенте:

$$c_p^a \rho_a \frac{\partial T_a(x,t)}{\partial t} + \alpha S_{ud} [T_a(x,t) - T_g(x,t)] - \sum_k h_k^{ads} \frac{\partial a_k(x,t)}{\partial t} = \lambda_a \frac{\partial^2 T_a(x,t)}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где  $c_p^a$  – удельная теплоемкость адсорбента, Дж/(кг К);  $\rho_a$  – плотность адсорбента, кг/м<sup>3</sup>;  $h_k^{ads}$  – теплота адсорбции  $k$ -го компонента газовой смеси, Дж/моль;  $\lambda_a$  – коэффициент теплопроводности адсорбента, Вт/(м К).

В уравнении (4) первое слагаемое описывает энтальпию твердой фазы (адсорбента); второе слагаемое – теплоотдачу от твердой фазы (адсорбента) к газовой фазе; третье слагаемое – выделение теплоты сорбции компонентов газовой смеси; четвертое слагаемое – теплопроводность в адсорбенте вдоль вертикальной оси адсорбера.

5. Уравнение Эргуна, связывающее изменение давления и скорости газовой смеси по высоте адсорбента [19]:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - \left( \frac{150(1 - \varepsilon_0)^2}{(2r_{gr}\psi)^2 \varepsilon_0^2} \mu_g v_g + 1.75 M_g \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_0)}{2r_{gr}\psi \varepsilon_0} v_g^2 \right), \quad (5)$$

где  $\varepsilon_0$  – порозность слоя адсорбента без учета пористости частиц, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;  $\psi$  – коэффициент сферичности гранул адсорбента;  $\mu_g$  – динамическая вязкость газовой смеси, Па с;  $M_g$  – молярная масса газовой смеси, кг/моль; уравнение состояния идеального газа имеет вид:  $P(x,t) = RT_g(x,t) \sum_k c_k(x,t)$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К).

Начальные и граничные условия для уравнений (1)–(5) приведены в табл. 2.

Формулы для расчета коэффициентов математической модели представлены в работе [17] и здесь не приводятся.

Объемный расход потока, направляемого в ресивер P (рис. 1), определялся как  $G^{out} = G_{ads}^{out} - G_{des}^{in}$ ,

где  $G_{des}^{in} = \chi G_{ads}^{out} \frac{P_{des}}{P_{ads}}$  – объемный расход потока, обогащенного водородом, направляемого на десорбцию преимущественно CO<sub>2</sub>, CO и отвод в атмосферу,  $\chi$  – коэффициент обратного потока.

Таким образом, уравнения (1)–(5) с начальными и граничными условиями (6)–(8) представляют собой математическое описание циклических процессов адсорбции–десорбции, осуществляемых в адсорберах А<sub>1</sub>–А<sub>4</sub> установки КБА (рис. 1).

Для численного решения системы нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными (1)–(5) применяли метод прямых, в соответствии с которым производилась аппроксимация производных по пространственной переменной  $x$  конечно-разностными формулами. При этом производная по времени остается в непрерывной форме. В результате получается система обыкновенных дифференциальных уравнений вдоль заданного семейства прямых с начальными и граничными условиями, которая решалась методом Рунге–Кутты 4-го 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 (1)–(5) с начальными (6) и граничными (7), (8) условиями.

Далее концентрации водорода, диоксида и оксида углерода будем обозначать через  $y = (y_1, y_2, y_3)$  об. %.

Проверка адекватности математической модели производилась по результатам независимых экспе-

**Таблица 2.** Начальные и граничные условия для уравнений (1)–(5)

Адсорбция	Десорбция
Начальные условия ( $0 \leq x \leq L$ )	
$t = 0: c_k(x, 0) = c_k^0(x), a_k(0) = 0,$ $T_g(x, 0) = T_g^0(x), T_a(x, 0) = T_a^0(x),$ (6) $k = (1 - \text{H}_2, 2 - \text{CO}_2, 3 - \text{CO}).$	$t = t_{\text{ads}}: c_k^{\text{des}}(x, t) = c_k^{\text{ads}}(x, t_{\text{ads}}),$ $a_k^{\text{des}}(t) = a_k^{\text{ads}}(t_{\text{ads}}),$ (6') $T_g^{\text{des}}(x, t) = T_g^{\text{ads}}(x, t_{\text{ads}}), T_a^{\text{des}}(x, t) = T_a^{\text{ads}}(x, t_{\text{ads}}).$
$t = (n - 1)4t_{\text{ads}}, n = 1, 2, \dots,$ $c_k^{\text{ads}}(x, t) = c_k^{\text{des}}(x, t_{\text{des}}),$ $a_k^{\text{ads}}(t) = a_k^{\text{des}}(t_{\text{des}}),$ $T_g^{\text{ads}}(t) = T_g^{\text{des}}(x, t_{\text{des}}), T_a^{\text{ads}}(t) = T_a^{\text{des}}(x, t_{\text{des}}).$	
Граничные условия: $x = 0, x = L$	
$c_k(0, t) = c_k^{\text{in}}(t), T_g(0, t) = T_g^{\text{in}}(t),$ (7) $\frac{\partial T_a(0, t)}{\partial x} = \alpha S_{\text{ud}}(T_a(0, t) - T_g^{\text{in}}(t))$	$\frac{\partial c_k(0, t)}{\partial x} = 0, \frac{\partial T_g(0, t)}{\partial x} = 0,$ $\frac{\partial T_a(0, t)}{\partial x} = \alpha S_{\text{ud}}(T_a(0, t) - T_g(0, t)),$ (7') $\frac{\partial v_g(0, t)}{\partial x} = 0$
$\frac{\partial c_k(L, t)}{\partial x} = 0, \frac{\partial T_g(L, t)}{\partial x} = 0,$ $\frac{\partial T_a(L, t)}{\partial x} = \alpha S_{\text{ud}}(T_a(L, t) - T_g(L, t)),$ (8) $\frac{\partial v_g(L, t)}{\partial x} = 0$	$c_k(L, t) = c_k^{\text{ads}}(L, t),$ $T_g(L, t) = T_g^{\text{ads}}(L, t),$ (8') $\frac{\partial T_a(L, t)}{\partial x} = \alpha S_{\text{ud}}(T_a(L, t) - T_g^{\text{ads}}(L, t))$

риментов, т.е. отличных от экспериментальных данных, использованных для идентификации модели. Рассогласование расчетных по модели (1)–(8) и экспериментальных данных оценивали по формуле

$$\delta_{\text{max}} = \max_{i=1, d} \left| \frac{y_{1,i}^{\text{out,e}} - y_{1,i}^{\text{out}}(t_{\text{ads},i})}{y_{1,i}^{\text{out,e}}} \right|,$$

где  $y_{1,i}^{\text{out,e}}, y_{1,i}^{\text{out}}(t_{\text{ads},i})$  – экспериментальное и расчетное значения концентрации водорода в продукционном потоке на выходе установки КБА в  $i$ -м опыте, об. %,  $i = \overline{1, d}$ ,  $d$  – число экспериментальных точек;  $t_{\text{ads},i}$  – продолжительность стадии адсорбции в  $i$ -м опыте, с.

Максимальная относительная погрешность  $\delta_{\text{max}}$  рассогласования расчетных  $y_{1,i}^{\text{out}}$  и экспериментальных данных  $y_{1,i}^{\text{out,e}}$  на стадии адсорбции не превышает 11.4% (рис. 3), что позволяет с приемлемой для практики точностью использовать модель для целей технологического расчета, оптимизации и управления процессом концентрирования

водорода методом адсорбционного разделения газовой смеси.

### ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ВОДОРОДОМ

Анализ КБА-процесса обогащения газовой смеси водородом как объекта управления позволил определить: входные переменные (состав  $y^{\text{in}} = (y_1^{\text{in}}, y_2^{\text{in}}, y_3^{\text{in}})$ , температуру  $T_g^{\text{in}}$  и давление  $P^{\text{in}}$  исходной газовой смеси); режимные (управляющие) переменные (давление  $P_{\text{ads}}$  на стадии адсорбции и ее длительность  $t_{\text{ads}}$ , аналогично и для стадии десорбции); выходные переменные – состав  $y^{\text{out}} = (y_1^{\text{out}}, y_2^{\text{out}}, y_3^{\text{out}})$ , расход  $G^{\text{out}}$  и температуру  $T_g^{\text{out}}$  продукционной газовой смеси на выходе из установки КБА, степень извлечения  $\eta$  водорода и производительность  $Q$  установки.

С целью исследования системных связей, закономерностей и повышения эффективности функционирования установки КБА проводился

численный анализ влияния входных переменных и управляющих воздействий на выходные переменные процесса адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования водорода. Варьируемые переменные и диапазоны их изменения представлены в табл. 3.

Проведена серия вычислительных экспериментов по исследованию влияния длительности стадии адсорбции  $t_{ads}$  (от 50 до 175 с), производительности установки (от 70 до 850 нл/мин), давления исходной газовой смеси (от 0.5 до 3 МПа), концентрации  $y_2^{in}$  диоксида углерода (от 25 до 45 об. %) в исходной газовой смеси, температуры  $T_g^{in}$  (от 10 до 50°C) и отношения  $\gamma = t_{des}/t_{ads}$  (от 0.2 до 0.8) на концентрацию  $y_1^{out}$  и степень извлечения  $\eta$  продукционного водорода.

На рис. 4 и 5 представлены графики зависимости концентрации  $y_1^{out}$  и степени извлечения  $\eta$  водорода от продолжительности  $t_{ads}$  стадии адсорбции и производительности  $Q$  установки КБА при  $\gamma = t_{des}/t_{ads} = 0.5$ ,  $T_g^{in} = 30^\circ\text{C}$  и  $y_2^{in} = 25$  об. % (кривые 1, 4), 34 об. % (кривые 2, 5), 45 об. % (кривые 3, 6).

Анализ графиков на рис. 4 показывает, что максимальные значения  $y_2^{out} \approx 99.7$  об. % и  $\eta = 65\%$  достигаются при  $y_2^{in} = 25$  об. %,  $\gamma = 0.5$ ,  $t_{ads} = 50$  и 100 с соответственно. При этом температура  $T_g^{out}$  газовой смеси, обогащенной водородом, повышается в среднем на 10°C. При  $y_2^{in} = 34$  об. % на отрезке времени адсорбции  $50 \leq t_{ads} \leq 125$  с концентрация продукционного водорода  $y_1^{out}$  уменьшается с 98 до 80 об. %.

Зависимости концентрации продукционного водорода  $y_1^{out}$  от давления исходной смеси носят

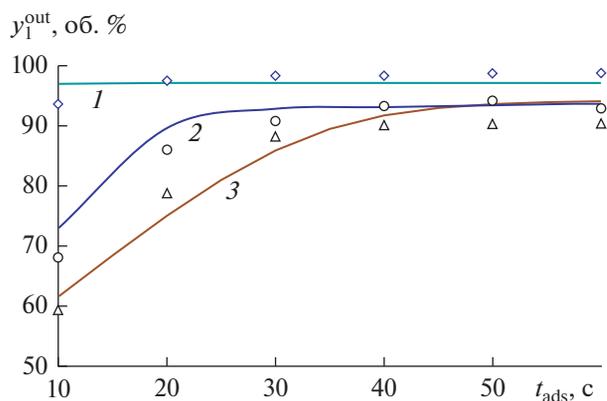


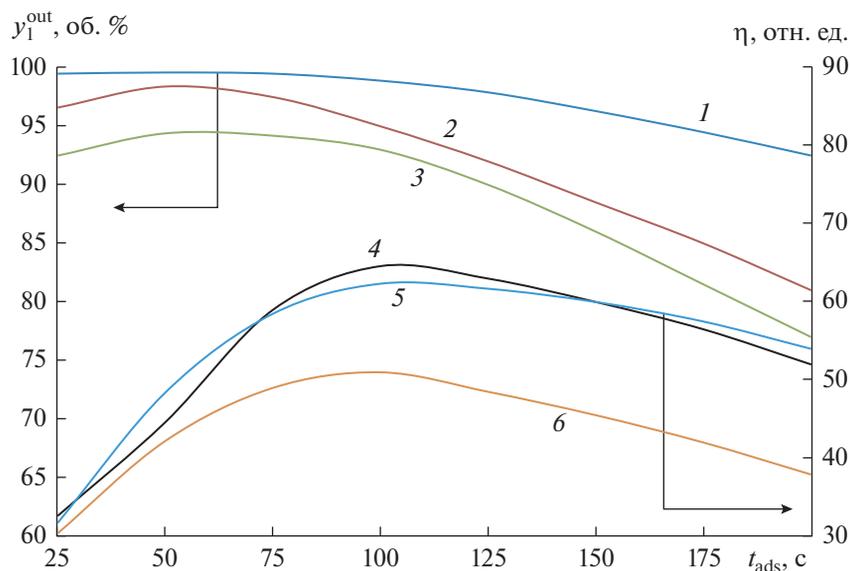
Рис. 3. Динамика концентрации продукционного водорода  $y_1^{out}$  в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в исходной смеси: 1 — 10; 2 — 40; 3 — 50 об. %; точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по модели.

экстремальный характер при всех рассматриваемых значениях температуры и содержания диоксида углерода в исходной газовой смеси (на рисунке не показаны). Максимальное значение  $y_1^{out}$  продукционного водорода наблюдается в интервале давлений  $P^{in} = 0.5\text{--}1$  МПа, а при  $y_2^{in} = 45$  об. % — при  $P^{in} \approx 0.75$  МПа. С уменьшением доли  $\text{CO}_2$  в исходной смеси максимум смещается вправо; при  $y_2^{in} = 25$  об. % график практически приобретает вид кривой насыщения. При этом температура  $T_g^{out}$  газовой смеси, обогащенной водородом, повышается от 295 до 330 К.

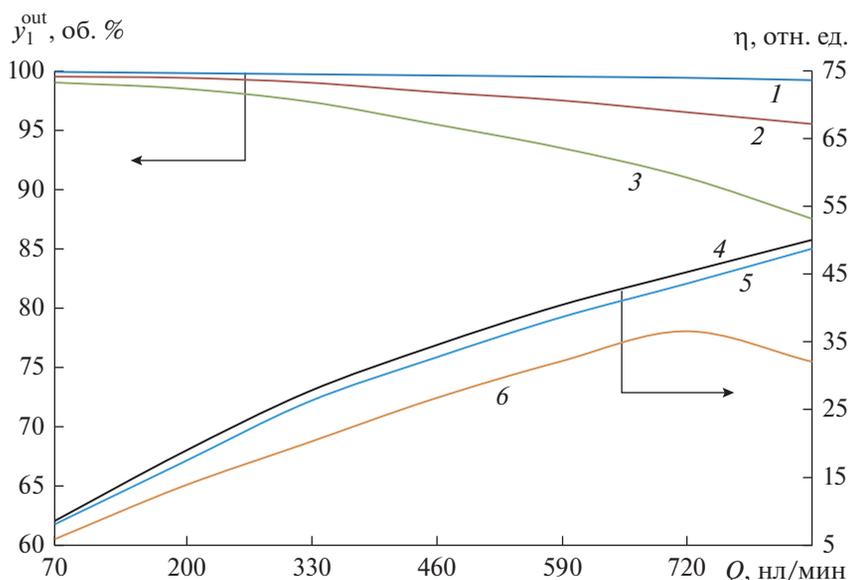
Из анализа графиков на рис. 5 следует, что концентрация  $y_1^{out}$  продукционного водорода обратно пропорциональна производительности при всех рассматриваемых температурах и концентрациях  $\text{CO}_2$  в исходной газовой смеси. Повыше-

Таблица 3. Исходные данные для вычислительного эксперимента

Наименование параметра	Диапазон изменения
Длительность стадии адсорбции $t_{ads}$ , с	25–200
Отношение длительности стадии десорбции к длительности стадии адсорбции $\gamma = t_{des}/t_{ads}$	0.2–0.8
Состав исходной газовой смеси:	
концентрация диоксида углерода $y_2^{in}$ , об. %	25–45
концентрация оксида углерода $y_3^{in}$ , об. %	1
Температура исходной смеси $T_g^{in}$ , °C	10–50
Давление исходной газовой смеси $P^{in}$ , МПа	0.5–3



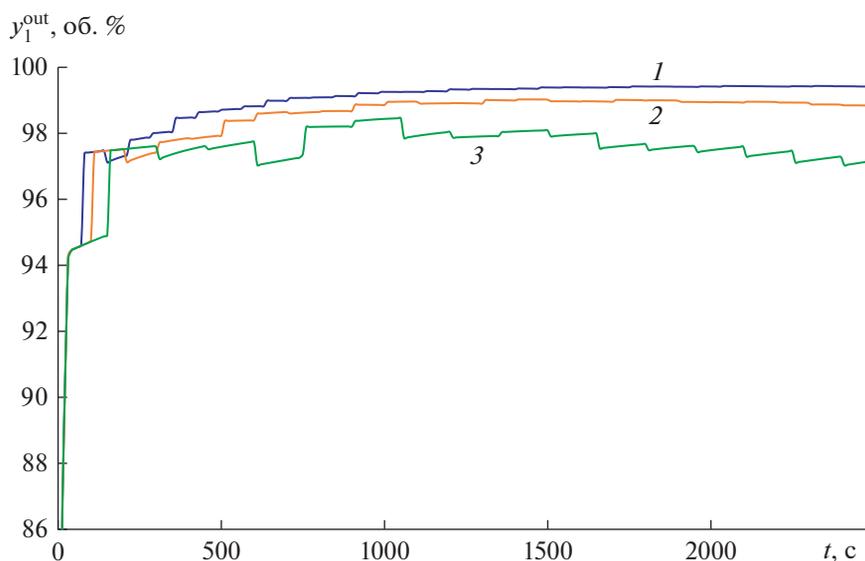
**Рис. 4.** Зависимости концентрации  $y_1^{\text{out}}$  и степени извлечения  $\eta$  водорода от продолжительности  $t_{\text{ads}}$  стадии адсорбции при  $y_2^{\text{in}}$ : 1, 4 – 25; 2, 5 – 34; 3, 6 – 45 об. %.



**Рис. 5.** Зависимости концентрации  $y_1^{\text{out}}$  и степени извлечения  $\eta$  водорода от производительности  $Q$  установки КБА при  $y_2^{\text{in}}$ : 1, 4 – 25; 2, 5 – 34; 3, 6 – 45 об. %.

ние производительности  $Q$  установки КБА приводит к тому, что на стадии регенерации десорбция адсорбата производится недостаточно полно и наблюдается некоторое снижение поглотительной способности адсорбента и чистоты получаемого продукта. При малых значениях производительности  $Q$  чистота продукта  $y_1^{\text{out}}$  практически постоянна и равна ее предельному значению для

данных условий, кривые стремятся к насыщению, а для значений производительности  $Q$  выше некоторого порога  $y_1^{\text{out}}$  начинает заметно уменьшаться практически линейно, причем величина этого порога зависит от температуры  $T_g^{\text{in}}$  исходной газовой смеси: при  $T_g^{\text{in}} = 50^\circ\text{C}$  пороговое значение расхода производящего водорода равно



**Рис. 6.** Динамика концентрации производимого водорода  $y_1^{\text{out}}$  в зависимости от времени функционирования установки КБА при различных значениях  $t_{\text{ads}}$ : 1 – 70 с, 2 – 100 с, 3 – 150 с.

$G^{\text{out}} = 550 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ , а при  $T_g^{\text{in}} = 10, 30^\circ\text{C}$  –  $G^{\text{out}} = 250 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$ .

Наибольшая чувствительность  $y_1^{\text{out}}$  к изменению производительности  $Q$  установки КБА наблюдается при  $y_2^{\text{in}} = 45$  об. %, а при  $y_2^{\text{in}} = 25$  об. % уменьшение  $y_1^{\text{out}}$  незначительно. Это означает, что повышение  $T_g^{\text{in}}$  в некоторых пределах или уменьшение  $y_2^{\text{in}}$  до 25 об. % позволяет существенно повысить производительность установки  $Q$  практически без снижения чистоты производимого водорода.

Температура  $T_g^{\text{out}}$  производимого водорода пропорциональна производительности  $Q$  установки при всех рассматриваемых значениях  $y_2^{\text{in}}$ . Наибольшее значение температуры  $T_g^{\text{out}} = 323 \text{ К}$  производимого потока газовой смеси наблюдается при  $y_2^{\text{in}} = 45$  об. %, что объясняется высокими значениями концентрации  $\text{CO}_2$  в адсорбенте и, как следствие, большим тепловым эффектом процесса адсорбции. С уменьшением доли примеси в исходном газе  $T_g^{\text{out}}$  падает, а при  $y_2^{\text{in}} = 25$  об. % наблюдается наименьшая чувствительность  $T_g^{\text{out}}$  к производительности  $Q$  установки КБА.

На рис. 6 представлены графики изменения концентрации водорода  $y_1^{\text{out}}$  в зависимости от времени функционирования установки КБА при от-

ношении  $\gamma = t_{\text{des}}/t_{\text{ads}} = 0.5$ , температуре  $T_g^{\text{in}} = 30^\circ\text{C}$  для различных значений времени стадии адсорбции  $t_{\text{ads}} = 70, 100$  и  $150$  с. Из анализа графиков следует, что с увеличением времени функционирования установки происходит некоторое снижение концентрации  $y_1^{\text{out}}$  производимого водорода, что объясняется соответствующим ростом температуры адсорбента.

Методом вычислительного эксперимента также исследованы профили температуры по длине слоя адсорбента для ряда значений времени адсорбции 20, 40, 60, 80 и 100 с (на рисунке не показаны). Анализ результатов дает основание утверждать, что в результате теплового эффекта сорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  происходит рост температуры слоя адсорбента и возникает тепловой фронт, движущийся в аксиальном направлении вместе с сорбционным. Следует отметить также существенный рост температуры в “лобовом” слое адсорбента, что связано со значительным содержанием адсорбтива (главным образом  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) в газовой смеси и теплотой сорбции на цеолите СаА. Тепловые потери для данного режима минимальны, что способствует проведению десорбции сорбата (преимущественно  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ) на стадии регенерации адсорбента без затрат энергии для дополнительного нагрева адсорбента.

**Таблица 4.** К анализу эффективности работы установки КБА ( $I^*$ ,  $I$  – значения целевой функции при наличии и без адаптивной оптимизации в системе управления соответственно)

Возмущающее воздействие – ступенчатое увеличение	$I^*$ , об. % (+)	$I$ , об. % (–)	$\Delta I$ , об. %
$y_2^{\text{in}}$ от 34 до 45 об. %	95.76	89.46	6.3
$T_g^{\text{in}}$ от 30 до 50°C	98.92	94.13	4.79
$P^{\text{out}}$ от 0.2 до 0.3 МПа	98.92	95.09	3.83
$P_1^{\text{out}}$ от 0 до 0.1 МПа	96.51	90.22	6.29

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБОГАЩЕНИЯ ГАЗОВОЙ СМЕСИ ВОДОРОДОМ

Численные исследования процесса концентрирования водорода методом короткоциклового безнагревной адсорбции при разделении многокомпонентной газовой смеси позволили определить наиболее опасные возмущения (состав  $\mathbf{y}^{\text{in}} = (y_1^{\text{in}}, y_2^{\text{in}}, y_3^{\text{in}})$ , температуру  $T_g^{\text{in}}$  и давления  $P^{\text{in}}$  газовой смеси на входе в адсорберы установки КБА, на производном  $P^{\text{out}}$  и сбросном  $P_1^{\text{out}}$  выходах установки) и эффективные управляющие воздействия (давление  $P_{\text{ads}}$  газовой смеси на стадии адсорбции и длительность  $t_{\text{ads}}$  стадии адсорбции). Задача оптимизации технологического процесса концентрирования водорода по технологии КБА может быть сформулирована следующим образом: при заданных диапазонах изменения возмущающих воздействий  $\mathbf{x} = \{y^{\text{in}}, T_g^{\text{in}}, G^{\text{in}}, P^{\text{in}}, P^{\text{out}}, P_1^{\text{out}}\}$  требуется найти вектор допустимых управлений  $\mathbf{u} = (P_{\text{ads}}, t_{\text{ads}})$ , при котором целевая функция – среднее значение концентрации  $y_1^{\text{out}}$  производного водорода на отрезке времени  $[0, t_{\text{pr}}]$ , соответствующем выходу установки КБА на стационарный периодический режим работы, – достигает максимального значения, т.е.

$$I(\mathbf{u}^*) = \left( \frac{1}{t_{\text{pr}}} \int_0^{t_{\text{pr}}} y_1^{\text{out}}(\mathbf{u}^*) dt \right) = \max_{\mathbf{u} \in \{P_{\text{ads}}, t_{\text{ads}}\}} \left( \frac{1}{t_{\text{pr}}} \int_0^{t_{\text{pr}}} y_1^{\text{out}}(\mathbf{u}) dt \right), \quad (9)$$

выполняются связи в форме уравнений математической модели (1)–(8) и ограничения на:

– чистоту производного водорода  $y_1^{\text{out}}$

$$y_1^{\text{out}}(\mathbf{u}) \geq \underline{y}_1^{\text{out}}, \quad (10)$$

– производительность  $Q$  установки КБА

$$Q(\mathbf{u}) \geq \underline{Q}, \quad (11)$$

– скорость газовой смеси в “лобовом” слое адсорбента

$$\max_{t \in t_u} |v_g(\mathbf{u})| \leq v_g^+, \quad (12)$$

– перепад давления в слое адсорбента на стадиях адсорбции и десорбции

$$\Delta P_{\text{ads}} = \max_{t \in [0, t_u/2]} P_{\text{ads}}^{\text{out}}(\mathbf{u}, L) - P_{\text{ads}}^{\text{in}}(\mathbf{u}, 0) \leq \Delta P_{\text{ads}}^+, \quad (13)$$

$$\Delta P_{\text{des}} = \max_{t \in [t_u/2, t_u]} P_{\text{des}}^{\text{out}}(u, 0) - P_{\text{des}}^{\text{in}}(u, L) \leq \Delta P_{\text{des}}^+,$$

где  $\underline{y}_1^{\text{out}}$  – заданное значение концентрации кислорода в производном потоке воздуха;  $\underline{Q}$  – заданное значение производительности (расхода производного потока воздуха при заданной концентрации  $\underline{y}_1^{\text{out}}$  кислорода) установки КБА;  $v_g^+$  – максимально допустимое значение скорости газовой смеси в слое адсорбента;  $\Delta P_{\text{ads}}^+$ ,  $\Delta P_{\text{des}}^+$  – максимально допустимые значения перепада давления в адсорбционном слое адсорбера на стадиях адсорбции и десорбции.

Сформулированная аргументная задача оптимизации (9)–(13) относится к классу задач нелинейного программирования, для решения которой задачу условной оптимизации (9)–(13) преобразовывали в задачу безусловной оптимизации методом штрафной функции, а для поиска экстремума целевой функции  $I(\mathbf{u}^*)$  использовали высокоэффективный метод последовательного квадратичного программирования [20].

Для оперативного решения задачи оптимизации (9)–(13) и управления процессом концентрирования водорода разработана двухуровневая система управления, в которой осуществляется непрерывный контроль за текущими значениями возмущающих воздействий, и при их отклонении

от номинальных значений на верхнем уровне системы управления оперативно решается задача (9)–(13) и определяются текущие оптимальные значения режимных переменных  $\mathbf{u}^* = (P_{ads}^*, t_{ads}^*)$ , поступающие в качестве заданий ПИД-регулятору давления и программному задатчику циклограммы переключения отсечных клапанов.

Результаты сравнительного анализа работы установки КБА при наличии адаптивной оптимизации (+) и без адаптивной оптимизации (–) в системе управления представлены в табл. 4.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная математическая модель циклического процесса адсорбционного разделения газовой смеси и концентрирования водорода может быть использована: 1) для исследования динамики циклических адсорбционных процессов разделения многокомпонентных газовых смесей; 2) для оптимизации и повышения эффективности функционирования установок КБА с циклически изменяющимся давлением; 3) для разработки алгоритма и системы адаптивного управления циклическими процессами адсорбционного разделения многокомпонентных газовых смесей.

Новые научные результаты, математическое, информационное и алгоритмическое обеспечение системы адаптивной оптимизации и управления четырехадсорберной установкой КБА, представленные в данной работе, могут быть использованы при проектировании новых автоматизированных процессов и адсорбционных технологических установок с циклически изменяющимся давлением для разделения и очистки многокомпонентных газовых смесей.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания № 10.3533.2017/ПЧ.

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a_k$	величина сорбции $k$ -го компонента в адсорбенте, моль/м <sup>3</sup>
$a_k^*$	величина адсорбции, равновесная текущей концентрации адсорбтива в потоке газовой смеси на внешней поверхности гранул, моль/м <sup>3</sup>
$c_k$	мольная концентрация $k$ -го компонента газовой смеси, моль/м <sup>3</sup>
$c_k^*$	концентрация адсорбтива на поверхности раздела фаз или равновесная текущей величине адсорбции, моль/м <sup>3</sup>

$c_p^g, c_p^a$	удельные теплоемкости газовой смеси и адсорбента соответственно, Дж/(моль К)
$D_g^k$	эффективный коэффициент продольного перемешивания $k$ -го компонента в газовой смеси, м <sup>2</sup> /с
$G^{in}$	объемный расход газовой смеси на входе в установку КБА, м <sup>3</sup> /с
$G^{out}$	объемный расход потребляемой производственной газовой смеси, м <sup>3</sup> /с
$G_{ads}^{out}$	объемный расход газовой смеси, обогащенной водородом, на выходе из адсорбера, м <sup>3</sup> /с
$G_{des}^{in}$	объемный расход потока, обогащенного водородом, направляемого на десорбцию, м <sup>3</sup> /с
$h_k^a$	теплота адсорбции $k$ -го компонента газовой смеси, Дж/моль
$K_{env}$	коэффициент теплопередачи от потока газовой смеси к окружающей среде, Вт/(К м <sup>2</sup> )
$L$	высота насыпного слоя адсорбента, м
$M_g$	молярная масса газовой смеси, кг/моль
$P^{in}$	давление газовой смеси на входе в установку КБА, Па
$P_{ads}, P_{des}$	давления на стадиях адсорбции и десорбции соответственно, Па
$P^{out}, P_1^{out}$	давления на производственном и отводном выходах установки КБА, Па
$\Delta P_{ads}^+, \Delta P_{des}^+$	максимально допустимые значения перепада давления в адсорбционном слое адсорбера на стадиях адсорбции и десорбции
$Q, \underline{Q}$	текущее и заданное значение производительности (расхода производственного потока воздуха при заданной концентрации $y_1^{out}$ кислорода) установки КБА, нл/мин
$r_{gr}$	радиус гранулы адсорбента, м
$S$	площадь поперечного сечения адсорбера, м <sup>2</sup>
$S_{ud}$	коэффициент удельной поверхности гранул адсорбента, м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>
$T_a$	температура адсорбента, К
$T_g$	температура газовой смеси, К
$T_{env}$	температура окружающей среды, К
$t$	время, с
$t_{ads}, t_{des}$	длительности стадий адсорбции и десорбции, с
$t_{pr}$	период времени, соответствующий установившемуся режиму работы установки КБА, с

$V_g, V_g^*, V_g^+$	линейная, переходная и максимально допустимая скорости газовой смеси в слое адсорбента соответственно, м/с
$x$	пространственная координата по вертикальной оси адсорбера (высоте слоя адсорбента), м
$y_k$	объемная концентрации $k$ -го компонента газовой смеси, об. %
$y_{-1}^{out}$	заданное значение концентрации кислорода в продукционном потоке воздуха
$\alpha$	коэффициент теплоотдачи от поверхности гранул адсорбента к потоку газовой смеси, Вт/(К м <sup>2</sup> )
$\beta_k^1$	коэффициент массоотдачи, 1/с
$\beta_k^2$	кинетический коэффициент внутренней диффузии, 1/с
$\gamma$	отношение длительности стадии десорбции $t_{des}$ к длительности стадии адсорбции $t_{ads}$
$\delta$	относительная погрешность рассогласования расчетных по модели и экспериментальных данных, %
$\varepsilon, \varepsilon_0$	коэффициенты порозности слоя адсорбента с учетом и без учета пористости гранул соответственно, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
$\eta$	степень извлечения (концентрирования) водорода, %
$\theta$	формальный коэффициент, устанавливающий размеры смешанно-диффузионной области
$\lambda_g, \lambda_a$	коэффициенты теплопроводности газовой смеси и адсорбента соответственно, Вт/(м К)
$\mu_g$	динамическая вязкость газовой смеси, Па с
$\rho_g$	молярная плотность газовой смеси, моль/м <sup>3</sup>
$\rho_a$	плотность адсорбента, кг/м <sup>3</sup>
$\chi$	коэффициент обратного потока, отн. ед.
$\psi$	коэффициент сферичности гранул адсорбента, отн. ед.

## ИНДЕКСЫ

1, 2, 3, 4	номер адсорбционной колонны в технологической схеме установки КБА;
a	адсорбент
ads	относящийся к стадии адсорбции
des	относящийся к стадии десорбции
e	эксперимент

env	относящийся к окружающей среде
g	газовая смесь
gr	гранула
in	вход
$k$	номер компонента газовой смеси
out	выход
$p$	относящийся к удельной теплоемкости
pr	относящийся к стационарному периодическому режиму

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S.* Pressure Swing Adsorption. N.Y.: VCH, 1993.
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. V. 66. P. 303.
3. *Xiao J., Li R., Benard P., Chahine R.* Heat and mass transfer model of multicomponent adsorption system for hydrogen purification // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. V. 30. P. 1.
4. *Silva B., Solomon I., Ribeiro A.M., Lee U.-H., Hwang Y.K., Chang J.-S., Loureiro J.M., Rodrigues A.E.* H<sub>2</sub> purification by pressure swing adsorption using CuBTC // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 118. P. 744.
5. *Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C.* The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process // *Chemical Engineering and Processing*. 2015. V. 87. P. 35.
6. *Papadias D.D., Lee S.H.D., Ahmed S.* Facilitating analysis of trace impurities in hydrogen: Enrichment based on the principles of pressure swing adsorption // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 14413.
7. *Kim Y.J., Nam Y.S., Kang Y.T.* Study on a numerical model and PSA (pressure swing adsorption) process experiment for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation from biogas // *Energy*. 2015. V. 91. P. 732.
8. *Boon J., Cobden P.D., van Dijk H.A.J., van Sint Anna-land M.* High-temperature pressure swing adsorption cycle design for sorption-enhanced water-gas shift // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 122. P. 219.
9. *Riboldi L., Bolland O.* Evaluating pressure swing adsorption as a CO<sub>2</sub> separation technique in coal-fired power plants // *International J. Greenhouse Gas Control*. 2015. V. 39. P. 1.
10. *Ko D., Siriwardane R., Biegler L.T.* Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO<sub>2</sub> sequestration // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. № 2. P. 339.
11. *Ko D., Siriwardane R., Biegler L.T.* Optimization of pressure swing adsorption and fractionated vacuum pressure swing adsorption processes for CO<sub>2</sub> capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 21. P. 8084.
12. *Baksh M.S.A., Ackley M.W.* Pressure swing adsorption process for the production of hydrogen. Pat. 6340382 USA. 2002.

13. *Шумяцкий Ю.И.* Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009.
14. *Кириллин В.А.* Техническая термодинамика. М.: Изд. дом МЭИ, 2008.
15. *Акулов А.К.* Моделирование разделения бинарных газовых смесей методом адсорбции с колеблющимся давлением. Дис. ... докт. техн. наук. СПб.: СПбГТИ, 1996.
16. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
17. *Akulinin Y.I., Ishin A.A., Skvortsov S.A., Dvoretzkiy D.S.* Mathematical modeling of hydrogen production process by pressure swing adsorption method // *Advanced Materials and Technologies*. 2017. V. 2. P. 38.
18. *Jee J.G., Kim M.B., Lee C.H.* Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed: Binary, ternary, and five-component mixtures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 3. P. 868.
19. *Белоглазов И.Н., Голубев В.О.* Основы расчета фильтрационных процессов. М.: Издательский дом "Руда и Металлы", 2002.
20. *Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К.* Оптимизация в технике: в 2-х кн. Кн. 2. М.: Мир, 1986.
21. *Dvoretzky D.S., Dvoretzky S.I.* Integrated design of flexible chemical processes, devices, and control systems // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 5. P. 614. [*Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И.* Интегрированное проектирование гибких химико-технологических процессов, аппаратов и систем управления // *Теорет. основы хим. технологии*. 2014. Т. 48. № 5. С. 557.]