

УДК 541.183.5

**РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ УРАВНЕНИЯ ЛЕНГМЮРА  
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ БАНКА ДАННЫХ  
ПО ИЗОТЕРМАМ АДСОРБЦИИ**

**THE CALCULATION OF THE COEFFICIENTS OF THE LANGMUIR  
EQUATION FOR THE FORMATION OF A DATA BANK  
ON THE ISOTHERMS OF ADSORPTION**

**Саитова Г. Х., Самойлов Н. А.**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**G. Kh. Saitova, N. A. Samoilov**

**Ufa State Petroleum Technological University,  
Ufa, Russian Federation**

**e-mail: [naum.samoilov@yandex.ru](mailto:naum.samoilov@yandex.ru)**

**Аннотация.** Рассмотрены проблемы проектирования адсорбционных установок с адсорберами периодического действия со стационарным слоем адсорбента. Изложен метод расчета коэффициентов изотерм адсорбции Ленгмюра минимизацией невязок опытных и расчетных данных при условии неопределенности границ области оптимизации. Основой расчета является совокупность метода наименьших квадратов и метода сканирования фрагмента области исследования двухпараметрической задачи с последовательным поиском околоэкстремальной области и ее исследования с уменьшающимися шагами. Приведены рассчитанные коэффициенты уравнения Ленгмюра как элемент банка данных по изотермам адсорбции, являющегося фрагментом системы автоматизированного проектирования адсорбционных установок. На

примерах показана хорошая сходимость результатов расчетов изотерм адсорбции с экспериментальными данными. Приведена блочная схема системы автоматизированного проектирования адсорберов со стационарным слоем адсорбента, позволяющая выполнять расчет аппарата для различных характерных областей изотерм адсорбции, а также пополнять банк данных информацией по новым системам адсорбат-адсорбент.

Разработанный алгоритм расчета коэффициентов уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра в условиях неопределенности области оптимизации позволяет обеспечить формирование системы автоматизированного проектирования адсорбционных установок. Приведена блок-схема системы автоматизированного проектирования адсорберов периодического действия со стационарным слоем адсорбента.

**Abstract.** Problems of design of the adsorptive installations with adsorbers of periodic action with a stationary layer of adsorbent are considered. The method of calculation of coefficients of isotherms of adsorption of Lengmyur by minimization of not knittings of skilled and settlement data on condition of uncertainty of borders of area of optimization is stated. A basis of calculation is set of a method of the smallest squares and a method of scanning of a fragment of area of a research of a two-parametrical task with consecutive search of about extreme area and its research with the decreasing steps. The calculated coefficients of the equation of Lengmyur as the databank element on isotherms of adsorption which is a fragment of the computer-aided engineering system of the adsorptive installations are provided. On examples good convergence of results of calculations of isotherms of adsorption with experimental data is shown. The block scheme of the computer-aided engineering system of adsorbers with a stationary layer of adsorbent allowing to carry out calculation of the device for various characteristic areas of isotherms of adsorption, and also to fill up a databank with information on new systems an adsorbate adsorbent is provided.

The algorithm for calculating coefficients of the equation of Langmuir adsorption isotherms in uncertainty optimization allows to develop a computer-aided design of adsorption units. Shows the block diagram of the systems of the automated designing adsorbers periodic action with a stationary layer of adsorbent.

**Ключевые слова:** изотерма адсорбции, коэффициенты уравнения Ленгмюра, банк данных.

**Key words:** isotherm adsorption, the coefficients of the Langmuir equation, bank of data.

При расчете адсорбционных установок для очистки исходного сырья или конечных продуктов многих химических процессов требуется определить необходимое количество адсорбента, продолжительность процесса поглощения, размеры адсорбционной аппаратуры и энергетические затраты. Базовым уравнением для расчета этих параметров является уравнение изотермы адсорбции извлекаемого компонента эффективным адсорбентом, выбранным из ряда приемлемых поглотителей [1]. Формирование системы автоматизированного проектирования адсорбционных установок осложняется тем, что в литературе, как правило, отсутствует аналитическая форма уравнения изотермы адсорбции, а приводятся экспериментальные табличные или графические данные по величине активности конкретного адсорбента по извлекаемому веществу (адсорбату) в ограниченном интервале его концентраций. В связи с этим нами рассмотрена задача разработки метода перевода дискретной экспериментальной информации по изотермам адсорбции в аналитическую форму.

Для адсорбционных процессов наиболее характера изотерма адсорбции, описываемая уравнением Ленгмюра

$$a = \frac{ABC}{1+AC}, \quad (1)$$

где  $A, B$  – коэффициенты уравнения Ленгмюра;

$a, C$  – экспериментальные значения активности адсорбента (г/г, % мас. и др.) и концентрации адсорбированного вещества (моль/л, % мас., относительное давление  $P/P_s$  и др.), численные значения которых можно взять из табличных или экспериментальных данных оригинальных работ.

При наличии  $n$  значений активности адсорбента  $a_i$  для различных концентраций извлекаемой примеси  $C_i$  наиболее достоверные значения коэффициентов уравнения Ленгмюра  $A$  и  $B$  можно получить минимизацией невязок опытных и расчетных данных по функции наименьших квадратов

$$F = \sum_{i=1}^n \left( a_i - \frac{ABC_i}{1+AC_i} \right)^2 = \min, (2)$$

однако, нахождение коэффициентов  $A$  и  $B$  классическим методом аналитического поиска экстремума [2] осложняется тем, что разработка производных  $\frac{dF}{dA} = 0$  и  $\frac{dF}{dB} = 0$  дает нелинейные уравнения, решаемые итерационными методами, отличающимися плохой сходимостью. Решение задачи (2) иными методами осложняется тем, что неизвестны границы области минимизации функции  $F$ . В связи с этим предлагается следующий метод поиска минимума функции  $F$ .

Задача решается в два этапа. На первом этапе определяются предварительные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  по экспериментальным данным для первой и последней ( $n$ -й) точки изотермы (рисунок 1)

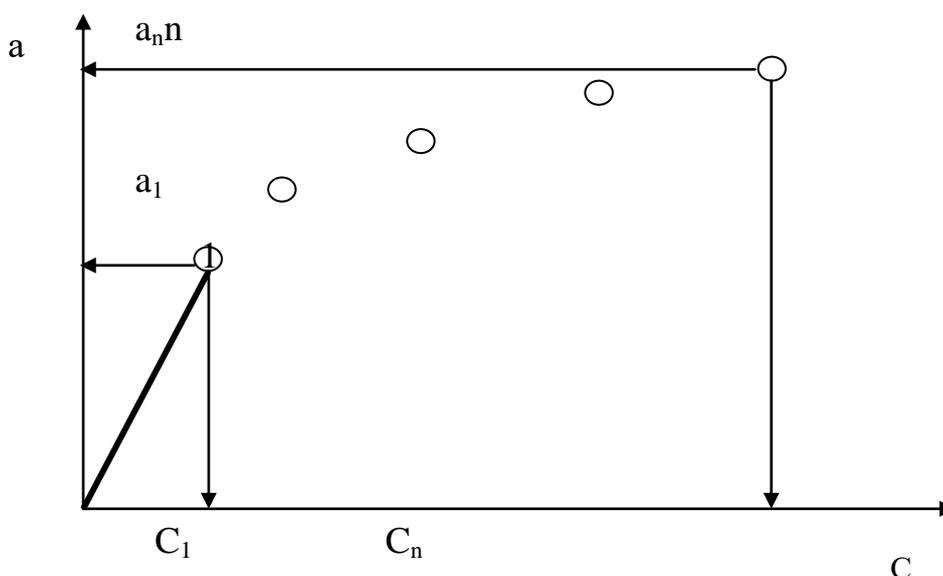


Рисунок 1. К расчету предварительных значений коэффициентов  $A$  и  $B$  уравнения изотермы Ленгмюра

При достаточно больших значениях концентрации  $C$  в знаменателе уравнения (1) можно пренебречь единицей и тогда активность  $a$  станет величиной постоянной (асимптотическое значение активности) и равной коэффициенту  $B$ . При концентрации  $C$ , стремящейся к нулю, в знаменателе уравнения (1) можно пренебречь слагаемым  $AC$  и активность адсорбента

$a = ABC$ . Тогда в первом приближении по данным для первой и последней ( $n$ -й) экспериментальной точки изотермы можно определить приближенные значения коэффициентов уравнения изотермы  $A_{ПР}$  и  $B_{ПР}$ :

$$B_{ПР} = a_n, \quad (3)$$

$$A_{ПР} = (a_1/C_1) / B_{ПР}. \quad (4)$$

Рассчитанные таким образом значения  $A_{ПР}$  и  $B_{ПР}$ , как правило, существенно меньше истинных, наиболее достоверных значений коэффициентов  $A$  и  $B$ . На втором этапе в условиях неопределенности границ области оптимизации уточнение коэффициентов  $A$  и  $B$  выполняют по следующему алгоритму (рисунок 2).

1. В системе координат  $A$  и  $B$  фиксируется начальная точка исследования задачи минимизации функции (2) с координатами  $A_{ПР}$  и  $B_{ПР}$ .
2. Вокруг начальной точки формируется произвольная область исследования с границами  $A_{НАЧ}$ ,  $A_{КОН}$ ,  $B_{НАЧ}$  и  $B_{КОН}$ .

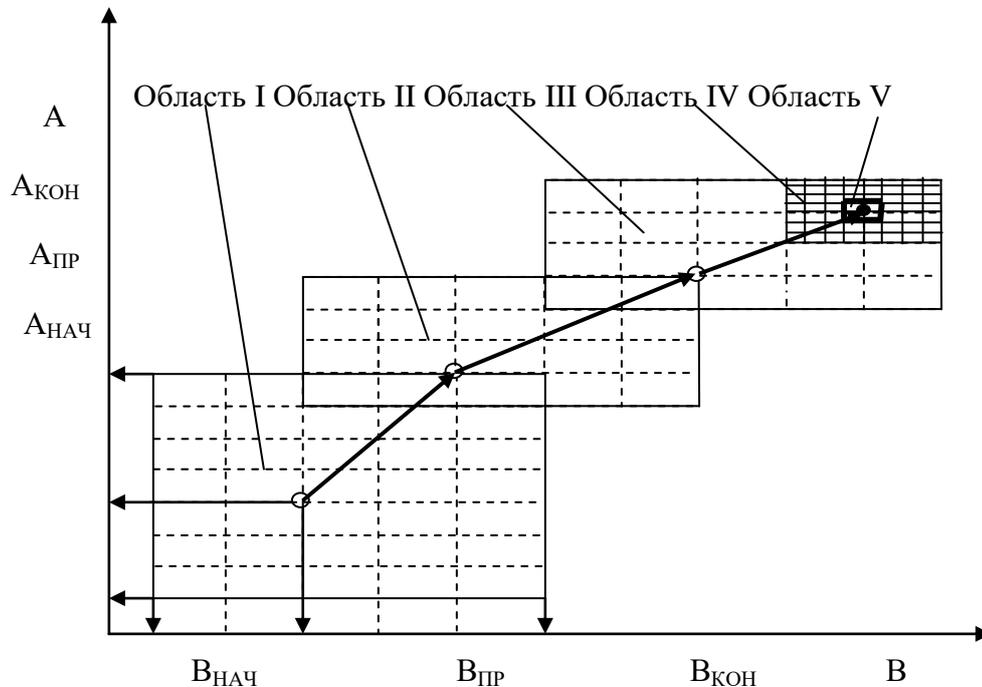


Рисунок 2. Схема расчета значений коэффициентов  $A$  и  $B$  изотермы адсорбции

3. Область исследования с границами  $A_{НАЧ}$ ,  $A_{КОН}$ ,  $B_{НАЧ}$  и  $B_{КОН}$  исследуется методом сканирования с расчетом значений функции  $F$  по уравнению (2) в узловых точках с достаточно большими шагами сканирования и определением координат точки, в которой значение  $F$  минимально для данной области исследования. При этом возможны две ситуации:

а) минимальное значение функции  $F$  лежит на границе изученной области исследования задачи оптимизации (области I, II, III). Тогда координаты точки с минимальным значением  $F$  рассматриваются как начальная точка исследования новой (очередной) задачи минимизации функции (2) с координатами  $A_{ПР}$  и  $B_{ПР}$  и выполняется переход на второй пункт алгоритма;

б) минимальное значение функции  $F$  лежит внутри изученной области исследования задачи оптимизации (области IV, V, перекрывающие зону минимизации функции (2)). Тогда координаты точки с минимальным значением  $F$  рассматриваются как начальная точка исследования новой (очередной) задачи минимизации функции (2) с координатами  $A_{ПР}$  и  $B_{ПР}$ , а границы новой задачи оптимизации определяют смежными точками предыдущей задачи оптимизации и повторяют сканирование новой задачи с существенно меньшими шагами сканирования (рисунок 2), последовательно повторяя этот пункт алгоритма до тех пор, пока очередное дробление шагов сканирования не станет меньше принятой погрешности расчетов коэффициентов  $A$  и  $B$ .

В таблице 1 в качестве примера приводятся рассчитанные по этому методу коэффициенты уравнения Ленгмюра  $A$  и  $B$  для ряда изотерм адсорбции как фрагмент базы данных по адсорбции характерных примесей на типовых адсорбентах, составляющей часть системы автоматизированного проектирования адсорбционных установок.

Погрешность расчета активности адсорбентов, как правило, не превышает 5 % по сравнению с экспериментальными данными, что вполне приемлемо в технических расчетах. На рисунке 3 приведены результаты расчета изотермы адсорбции бутана на активном угле Nuxit на основе уравнения Ленгмюра с коэффициентами  $A = 30,24$  и  $B = 10,8$ .

Таблица 1. Рассчитанные по разработанному методу коэффициенты уравнения Ленгмюра  $A$  и  $B$

Адсорбент	Адсорбат	Исходные данные	Расчетные константы уравнения Ленгмюра	
			A	B
Микропористый активный уголь PAU-10	Метан	[3]	60,58	13,39
Микропористый углеродный адсорбент АУ-1	Бензол	[3]	30,95	8,40
Активный уголь	Метанол	[4]	7,59	15,01
Активный уголь Nuxit	Этилен	[5]	0,04	6,45
Шунгит	Вода	[6]	2,22	20,00
Кремнезем	Бензол	[7]	1,30	13,22
Цеолит NaX	Вода	[8]	1,11	24,41

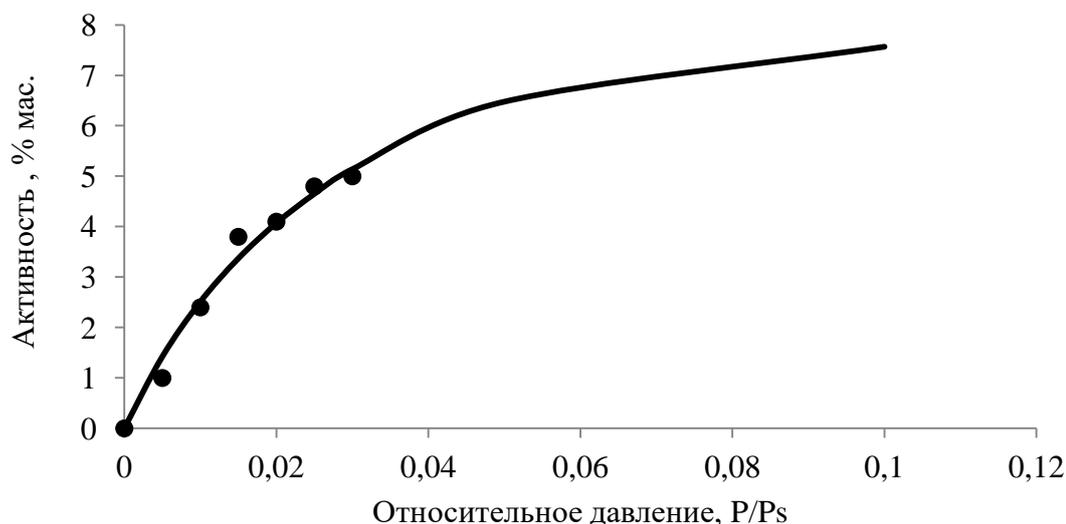


Рисунок 3. Изотерма адсорбции бутана на активном угле Nuxit  
 Линия – расчет, точки – опытные данные [5]

Также были рассчитаны коэффициенты уравнения Ленгмюра для адсорбции метана и пропана на активных углях (рисунки 4 и 5), сопоставление расчетных и опытных данных свидетельствует о том, что предлагаемый метод оптимизации может обеспечить получение адекватного решения и в тех случаях, когда неизвестны границы области оптимизации.

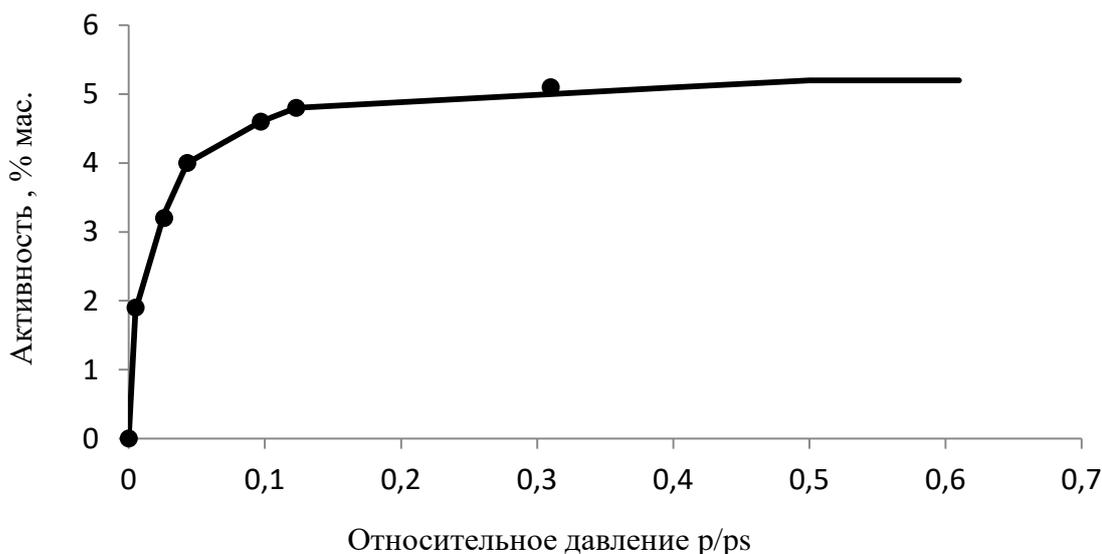


Рисунок 4. Изотерма адсорбции пропана на активном угле  
 Линия – расчет, точки – опытные данные [8]

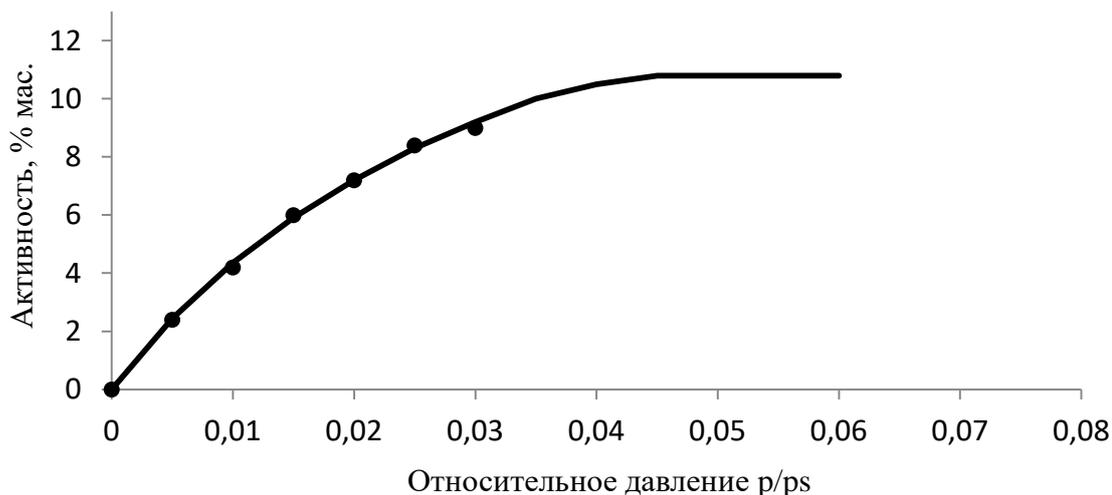


Рисунок 5. Изотерма адсорбции метана на активном угле  
 Линия – расчет, точки – опытные данные [9]

Разработка метода расчета коэффициентов уравнения Ленгмюра при адсорбции углеводородов и воды на различных адсорбентах по экспериментальным данным на начальном участке изотермы адсорбции позволила сформировать банк данных как основу системы автоматизированного проектирования адсорбционной установки.

Система автоматизированного проектирования включает следующие блоки:

- блок ввода характеристик адсорбционных систем, включающий наименование адсорбата, адсорбента и число экспериментальных точек изотермы адсорбции;
- блок последовательного ввода концентраций адсорбтива и соответствующих им активностей адсорбента для каждой системы;
- блок ввода разновидности адсорбата, характерного для проектируемой адсорбционной установки;
- блок вывода из банка данных всех возможных изотерм адсорбции для систем типа характерный адсорбат – возможный адсорбент и выбор в интерактивном режиме наиболее эффективной системы, обеспечивающей наибольшую активность адсорбента по извлекаемому компоненту при прочих равных условиях;

– преобразование выбранной экспериментальной изотермы в уравнение Ленгмюра изложенным выше методом расчета коэффициентов уравнения Ленгмюра в условиях неопределенности области оптимизации;

– графическая интерпретация расчетной изотермы адсорбции с определением области реализации процесса адсорбции в проектируемом аппарате, поскольку дальнейший расчет аппарата (адсорбера) определяется видом одной из трех областей адсорбции:

а) начальная область изотермы с низкой концентрацией адсорбтива в сырье, в которой зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбтива является линейной и пропорциональной константе Генри, которая равна  $A \cdot B$ ;

б) промежуточная область изотермы при средней концентрации адсорбтива в сырье, в которой зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбтива описывается разработанным уравнением Ленгмюра;

в) заключительная область изотермы при высокой концентрации адсорбтива в сырье, в которой зависимость активности адсорбента от концентрации адсорбтива близка к постоянной величине  $B$ ;

– блок выбора метода расчета размеров адсорбера и загрузки адсорбента в аппарат при заданной начальной концентрации адсорбтива в сырье и продолжительности стадии адсорбции, являющегося индивидуальным для каждой области изотермы адсорбции;

– три расчетных блока, реализующих решение задачи проектирования адсорбера для конкретной области изотермы адсорбции.

Динамичность разрабатываемой системы автоматизированного проектирования обеспечивается возможностью введения в нее любых новых систем адсорбат-адсорбент, что расширяет область использования этой системы.

Разработано программное обеспечение для реализации системы автоматизированного проектирования.

## Выводы

Разработанный алгоритм расчета коэффициентов уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра в условиях неопределенности области оптимизации позволяет обеспечить формирование системы автоматизированного проектирования адсорбционных установок. Приведена блок-схема системы автоматизированного проектирования адсорберов периодического действия со стационарным слоем адсорбента.

## Список используемых источников

- 1 Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969. 416 с.
- 2 Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1971. 496 с.
- 3 Толмачев А. М. Термодинамика адсорбции газов, паров и растворов. М.: Московский университет, 2012. 154 с.
- 4 Применение метода молекулярной динамики для расчета изотерм адсорбции спиртов в модельных порах активного угля / А. М. Толмачев, Д. А. Фирсов, К. М. Анучин, А. А. Фомкин // Коллоидный журнал. 2008. Т.70, № 4. С.539-543.
- 5 Адсорбционные явления при высоких давлениях и температурах /А. А. Прибылов, Т. С. Якубов, Г. Ф. Стекли, Л. Кюрри, И. А. Калининкова // Известия Академии наук. Серия химическая. 1996. № 3. С. 568-573.
- 6 Исследование структурно сорбционных и электрохимических свойств природного композитного материала шунгита / Ю. Н.Тарасевич, С. В. Бондаренко, В. Е. Поляков, А. И. Жукова // Коллоидный журнал. 2008. Т.70, № 3. С.388.

7 Свойства поверхности кремнеземов, модифицированных би- и трифункциональными перфторгексиланами. Адсорбция бензола / Т. М. Рощина, Н. К. Шония, М. С. Лагутова, В. Ю. Боровиков // Журнал физической химии. 2007. Т.81, № 7. С.1286.

8 Толмачев А. М. Описание адсорбционных равновесии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009.Т.9, № 1. С. 5-32.

9 Школин А. В., Фомкин А. А., Сеницын В. А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Коллоидный журнал. 2008. Т.70, № 6. С.849-854.

### References

1 Serpionova E. N. Promyshlennaya adsorbtsiya gazov i parov. M.:Vysshaya shkola, 1969. 416 s. [in Russian].

2 Kafarov V. V. Metody kibernetiki v khimii I khimicheskoi tekhnologii M., Khimiya, 1971. 496 s. [in Russian].

3 Tolmachev A. M. Termodinamika adsorbtsii gazov, parvovirastvorov M., Moscow University, 2012. 154 s. [in Russian].

4 Tolmachev A. M., Phirsov D. A., Anuchin K. M., Phomkin A. A. Primenenie metoda molekulyarnoi dinamiki dlya rascheta izoterm adsorbtsii spirtov v model'nyh porah aktivnogo uglya // Kolloidnyi zhurnal. 2008. №.7. S. 539-543[in Russian].

5 Yakubov T. S., Stekli G, Ph., Kyurri I., Kalinnikova I. A. Adsorbtsionnye yavleniya pri vysokih davleniyah i temperaturah // Russian Chemical Bulletin. 1996. № 3. s. 568-573. [in Russian].

6 Tarasevich YU. N., Bondarenko S. V., Polyakov V. E., Zhukova A. I. Issledovanie strukturno sorbtsionnyh i elektrohimicheskikh svoistv prirodnogo kompozitnogo materiala shungita //Kolloidnyi zhurnal. 2008. № 3. S. 388. [in Russian].

7 Roschina T. M., Shoniya N. K., Lagutova M. S., Borovikov V. YU. Svoistva poverhnosti kremnezemov, modificirovannyh bi- i trifunkcional'nymi perftorgeksilanami. Adsorbciya benzola //Zhurnal fizicheskoi himii. 2007. №.7. S. 1286. [in Russian].

8 Tolmachev A. M. Opisanie adsorbcionnyh ravnovesii //Sorbcionnye i hromatograficheskie processy 2009. № 1. S. 5-32. [in Russian].

9 Shkolin A.V., Fomkin A.A., Sinitsyn V. A. Adsorbciya metana na mikroporistom uglerodnom adsorbente AUK // Kolloidnyi zhurnal. 2008. № 6. S. 849-854.[in Russian].

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Самойлов Н. А., д-р техн. наук, профессор кафедры «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

N. A. Samoilov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Petrochemistry and chemical technology» FSBEI HE “USPTU”, Ufa, Russian Federation

e-mail: naum.samoilow@yandex.ru

Сайтова Г. Х., магистрант, гр. МТС-01-15-01, кафедра «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

G. Kh. Saitova, Master Student of MTS-01-15-01 Group of the Chair «Petrochemistry and chemical technology» FSBEI HE “USPTU”, Ufa, Russian Federation