УДК 541.183:661.183 EDN WVYJYB

# Математическое моделирование и сравнительный анализ изотерм адсорбции для процесса осушки газов на цеолитах

**О.С. Харитонова*, В.В. Бронская, А.В. Клинов, Д.В. Башкиров, А.А. Мусенко**

Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015, Россия

*E-mail: os_kharitonova@mail.ru

**Аннотация.** В работе проведен анализ процесса адсорбционной осушки газов, используемых для удаления паров воды из газовых потоков. Рассмотрены основные технологические схемы реализации процесса: периодическая, непрерывная и с использованием псевдоожиженного слоя адсорбента. Особое внимание уделено теоретическому обоснованию и математическому моделированию изотермы адсорбции, которая является ключевой характеристикой адсорбционной системы. Целью работы является расчет и выбор наиболее адекватной модели изотермы адсорбции для описания осушки газов на цеолитах.

**Ключевые слова:** цеолиты, осушка газов, математическое моделирование, Python.

**Для цитирования:** Харитонова, О. С. Математическое моделирование и сравнительный анализ изотерм адсорбции для процесса осушки газов на цеолитах / О. С. Харитонова, В. В. Бронская, А. В. Клинов, Д. В. Башкиров, А. А. Мусенко // Модернизация, Инновации, Прогресс (MIP ENGINEERING-VII-2026): материалы VII Всероссийской (национальной) научной конференции (Красноярск, 11–12 сентября 2026 г.). – Красноярск: Красноярский краевой Дом науки и техники Российского Союза научных и инженерных общественных объединений, 2026. – Т. 20. – С. 39-50. – EDN: WVYJYB.

# Mathematical modeling and comparative analysis of adsorption isotherms for the gas drying process on zeolites

**O.S. Kharitonova*, V.V. Bronskaya, A.V. Klinov, D.B. Bashkirov, A.A. Musenko**

Kazan National Research Technological University, Karl Marx Street, 68, Kazan, 420015, Russia

*E-mail: os_kharitonova@mail.ru

**Abstract.** This paper analyzes the adsorption drying process for gas used to remove water vapor from gas streams. The main process flow diagrams are considered: batch, continuous, and fluidized bed adsorbent. Particular attention is paid to the theoretical justification and mathematical modeling of adsorption isotherms, which are key characteristics of an adsorption system. The goal of this paper is to calculate and select the most appropriate adsorption isotherm models for describing gas dehydration on zeolites.

**Keywords:** zeolite, gas dehydration, mathematical modeling, Python.

**For citation:** Kharitonova, O. S. Mathematical modeling and comparative analysis of adsorption isotherms for the gas drying process on zeolites / O. S. Kharitonova, V. V. Bronskaya, A. V. Klinov, D. V. Bashkirov, A. A. Musenko // Modernization, Innovations, Progress (MIP ENGINEERING-VII-2026): Proceedings of the VII All-Russian (National) Scientific Conference (Krasnoyarsk, September 11–12, 2026). – Krasnoyarsk: Krasnoyarsk Regional Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Public Associations, 2026. – Vol. 20. – P. 39-50. – EDN: WVYJYB.

## 1. Введение

Адсорбция – это физико-химический процесс избирательного поглощения одного или нескольких компонентов (газов, паров или жидкостей) твердым пористым телом. Поглощаемое вещество в составе смеси называют адсорбтивом, а после его перехода в фазу поглотителя – адсорбатом. Твердое тело, выполняющее функцию поглотителя, именуется адсорбентом.

Эффективность адсорбции напрямую зависит от структуры адсорбента. Как правило, адсорбент или сорбент – это твердые тела с развитой пористостью и, следовательно, огромной удельной поверхностью (до 1000-1500 м²/г). Поры выполняют роль улавливающих каналов, и их размер играет ключевую роль. Согласно классификации, поры делятся на [1-3]:

- Микропоры (размером до 2 нм) – обладают высоким адсорбционным потенциалом и играют главную роль в поглощении при малых концентрациях;
- Мезопоры (переходные) (от 2 до 50 нм) – служат транспортными каналами и местами капиллярной конденсации паров.
- Макропоры (более 50 нм) – практически не участвуют в адсорбции, выполняя функцию магистралей для подвода вещества к микропорам.

Важнейшим эксплуатационным преимуществом метода является его обратимость. Путем десорбции поглощенное вещество можно выделить, а адсорбент регенерировать для повторного использования без излишней потери механических и адсорбционных свойств, что существенно снижает затраты. Поглотительная или адсорбционная способность (активность) адсорбента можно оценить как количество адсорбтива, которое может быть поглощено единицей массы или объема адсорбента. Максимально возможная активность в определенных условиях (температура, давление, концентрация) называется равновесной активностью [2].

## 2. Технологии проведения адсорбционной осушки газов

Осушка газов (удаление паров воды) является одним из самых распространенных процессов в промышленности, особенно при подготовке природного газа к транспортировке или воздуха для криогенных установок. По способу организации различают три принципиальных подхода [3-6]:

1. Периодическая (циклическая) технология – это наиболее распространенный вариант, реализуемый в установках с неподвижным слоем адсорбента. Процесс протекает циклически и включает две основные стадии:

- Стадия адсорбции.Влажный газ пропускают через слой адсорбента до тех пор, пока адсорбент не насытится влагой. По окончании цикла подача газа прекращается.
- Стадия регенерации. Через насыщенный слой пропускают горячий (120–300°C) осушенный газ или нагревают сам адсорбент. Температура регенерации зависит от природы адсорбента. К примеру, слой силикагель регенерируют при температурах до 200 °C, слой цеолита – до 300 °C. Под воздействием температуры поглощенная влага десорбируется и удаляется из системы. После охлаждения адсорбент снова готов к работе.

Схема периодической адсорбционной осушки представлена на рисунке 1.

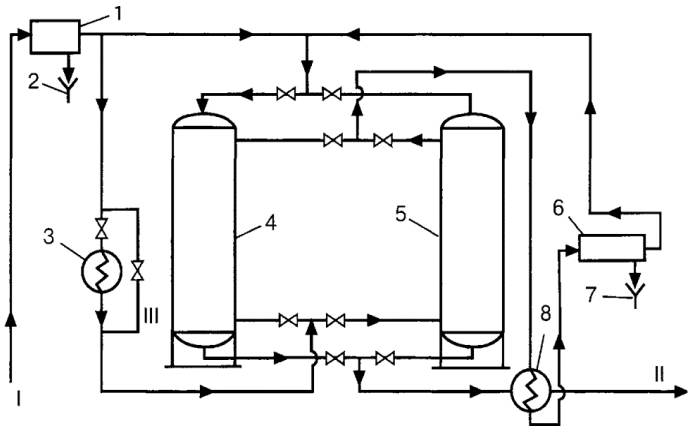


**Рисунок 1.** Технологическая схема периодической адсорбционной осушки [2]: 1 – водоотбойник; 2, 7 – воронка; 3 – трубчатый нагреватель; 4, 5 – адсорберы; 6 – сепаратор; 8 – теплообменник.

2. Непрерывная технология осушки заключается в бесперебойной подаче осушенного газа. Для проведения непрерывного процесса адсорбции используются многоколонные установки, работающие по принципу Short Cycle (короткоцикловая адсорбция). Ключевой принцип здесь – переключение потоков. Типовая схема включает, как минимум, два адсорбера: в то время как в первом адсорбере идет стадия адсорбции (осушки газа), второй адсорбер в этот момент находится на стадии регенерации. Для проведения непрерывной адсорбции в промышленности применяют от четырех параллельно работающих адсорберов. Один из вариантов технологии непрерывной адсорбционной осушки был разработан российскими учеными в 2003 году [7]. Схема непрерывной адсорбционной (глубокой) осушки газов представлена на рисунке 2.

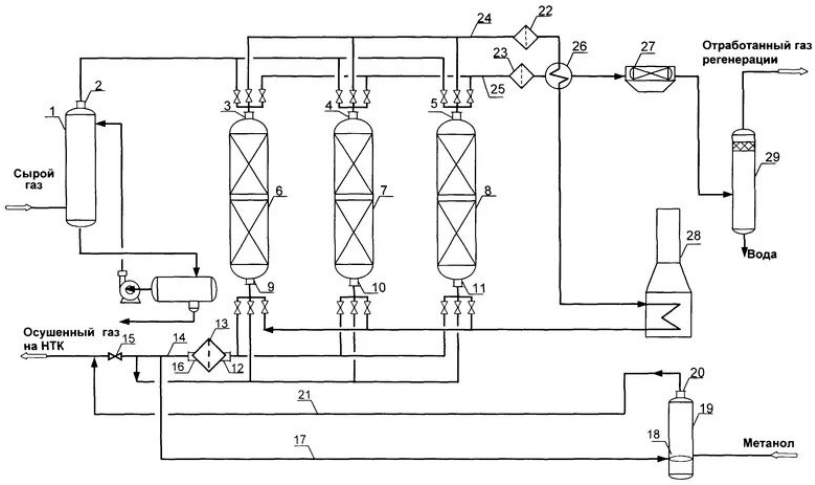


**Рисунок 2**. Схема непрерывной адсорбционной (глубокой) осушки газов [7].

3. Псевдоожиженный слой. Менее распространенная в осушке, но применяемая в других процессах технология. Адсорбент находится во взвешенном состоянии (псевдоожижении) под напором потока газа. Это позволяет непрерывно выводить насыщенный адсорбент и вводить свежий (регенерированный), обеспечивая высокую скорость массообмена, но вызывая стирание частиц адсорбента, что приводит к снижению срока службы. Технологическая схема адсорбционной установки с псевдоожиженным слоем адсорбента представлена на рисунке 3.

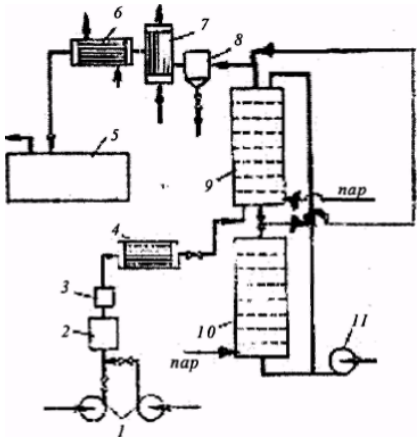


**Рисунок 3.** Технологическая схема адсорбционной установки с псевдоожиженным слоем адсорбента (непрерывная работа установки) [8]: 1, 11 – газодувки; 2 – фильтры; 3 – огнепреградитель; 4 – холодильник исходной смеси; 5 – сборник; 6 – холодильник; 7 – конденсатор; 8 – разделитель; 9 – адсорбер; 10 – десорбер.

## 3. Изотермы адсорбции

Изотерма адсорбции – это график, показывающий зависимость количества адсорбированного вещества от давления газа (или концентрации раствора) при постоянной температуре. Это фундаментальная характеристика любой системы «адсорбент-адсорбат», по форме которой определяют тип взаимодействия, площадь поверхности материала и структуру пор.

За более чем вековую историю изучения адсорбции было предложено множество моделей (уравнений), описывающих эти изотермы, а именно изотерма Ленгмюра, изотерма Фрейдлиха, изотерма Сипса, изотерма БЭТ, изотерма Тота и другие. Рассмотрим самые основные и распространенные из них [9-10]:

1. Изотерма Ленгмюра является моделью адсорбции, предложенная Ирвингом Ленгмюром в 1916 году, и ставшая революционной. Она основана на нескольких ключевых допущениях:

1. Однородность поверхности: все активные центры адсорбции одинаковы.

2. Монослойное заполнение: адсорбция происходит только на свободных центрах, и молекулы образуют только один слой. Столкнувшаяся с занятым центром молекула отражается.

3. Отсутствие взаимодействия: адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Принято считать, что уравнение адсорбции на основе модели Ленгмюра достаточно хорошо описывает как физическую, так и химическую адсорбцию на микропористых материалах при низких давлениях.

Уравнение Ленгмюра представляет собой уравнение следующего вида:

$$A = \text{А}_\text{м} \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (1)$$

где Р – давление газа, бар или кПа; $K_L$ – константа адсорбционного равновесия (характеризует энергию связи и определяется графическим решением); $\text{А}_\text{м}$ – максимальная динамическая емкость сорбента (ммоль/г или мг/г); А- динамическая емкость сорбента при давлении Р(ммоль/г или мг/г).

2. Изотерма Фрейндлиха. Часто реальные поверхности далеки от идеала модели Ленгмюра и являются неоднородными. Для таких случаев Герберт Фрейндлих предложил эмпирическое уравнение:

$$A = K_F \cdot P^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

где A – степень заполнения поверхности (от 0 до 1) или динамическая емкость сорбента, а $K_F$ и n – эмпирические константы.

Данное уравнение часто используется для описания адсорбции из растворов и на реальных (шероховатых) поверхностях.

3. Изотерма Ленгмюра-Фрейндлиха (Модель Сипса) объединяет подходы моделей Ленгмюра и Фрейндлиха: она ведет себя как Фрейндлих при низких концентрациях (описывая неоднородность), но как Ленгмюр при высоких концентрациях (выходит на насыщение).

Уравнение выглядит следующим образом:

$$q_e = \frac{q_m \cdot (K_{LF} \cdot C)^n}{1 + (K_{LF} \cdot C)^n} \quad (3)$$

где $q_e$ – равновесная величина адсорбции (сколько вещества поглотилось), $q_m$– максимальная адсорбционная емкость (предел насыщения, как в Ленгмюре), $C_e$ – равновесная концентрация адсорбата в растворе (или давление газа), $K_{LF}$ – константа равновесия Ленгмюра-Фрейндлиха (Сипса), n – эмпирический параметр.

Параметр n (обычно $0 < n \leq 1$) характеризует степень неоднородности поверхности:

1. Если n = 1: Уравнение превращается в классическую изотерму Ленгмюра.

$$q_e = \frac{q_m K_{LF} C_e}{1 + K_{LF} C_e} \quad (4)$$

Это значит, что поверхность идеально однородна, и модель Фрейндлиха тут не нужна.

2. Если n < 1: Поверхность неоднородна. Чем меньше значение n (ближе к 0), тем выше гетерогенность (неоднородность) поверхности адсорбента. При очень низких концентрациях ($C_e$ стремится к 0) знаменатель дроби $(1 + KC_e^n)$стремится к 1, и уравнение приобретает вид изотермы Фрейндлиха:

$$q_e \approx q_m K_{LF} C_e^n \quad (5)$$

Уравнение 5 означает, что адсорбция растет не линейно, а по степенному закону (и модели Фрейндлиха).

Для каждого уравнения изотерм адсорбции применяются константы равновесия, решение которых выполняется с помощью графиков:

Определение коэффициентов уравнения изотермы Ленгмюра находится путем построения графика зависимости P/A = f(P) по экспериментальным данным. В результате получают линейный график, в котором тангенс угла наклона линии составляет $1/A_м$, где $A_м$ – максимальная динамическая емкость сорбента. Константа адсорбционного равновесия Ленгмюра находится через формулу $1/A_м * K_L$, которое составляет значение по оси ординат (оси P/A) при пересечении (продолжении) полученной линии, то есть при P=0.

Определение коэффициентов уравнения изотермы Фрейндлиха находится путем построения графика зависимости lnA = f(P) по экспериментальным данным. В результате получают линейный график, в котором тангенс угла наклона линии составляет 1/n. Константа адсорбционного равновесия Фрейндлиха находится через $\ln K_F$, которое составляет значение по оси ординат (оси lnA) при пересечении (или продолжении) полученной линии, то есть при P=0.

Определение коэффициентов уравнения изотермы Сипса находится путем построения графика зависимости $\ln(A/(A_м - A))$ от ln(P) по экспериментальным данным ($A_м$ принята из уравнения Ленгмюра). В результате получают линейный график, в котором тангенс угла наклона линии составляет m. Константа адсорбционного равновесия Сипса находится через $m*\ln K_{LF}$, которое составляет значение по оси ординат (оси lnA) при пересечении (или продолжении) полученной линии, то есть при P=0.

## 4. Полученные результаты

Для выполнения расчета изотермы адсорбции принят процесс адсорбционной осушки влажного воздуха на цеолите NaX. Структура цеолита NaX представлена на рисунке 4.

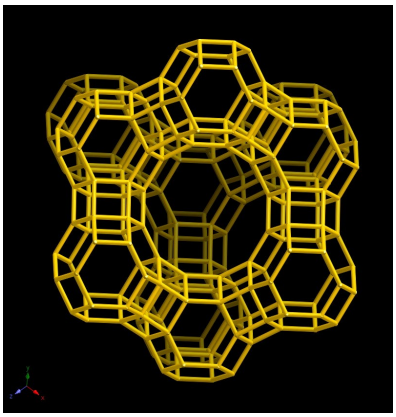

**Рисунок 4.** Структура цеолита NaX [12].

Экспериментальные данные для расчета изотермы адсорбции приняты согласно исследованию Wilkins N. S. [13]. Моделирование построения изотерм адсорбции было выполнено на языке программирования Python в VS Code с последующей визуализацией результатов.

Укрупненный алгоритм работы математической модели расчета изотерм адсорбции представлен на рисунке 5.

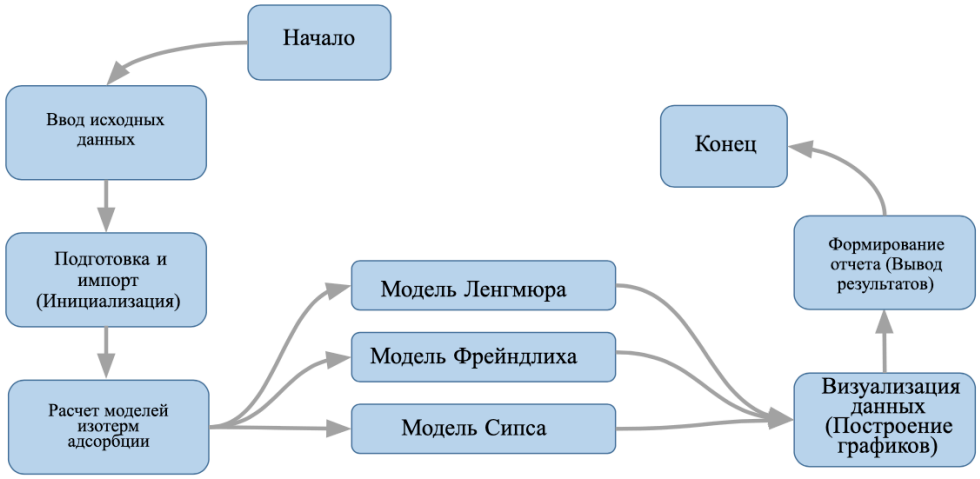


**Рисунок 5.** Укрупненный алгоритм работы математической модели расчета изотерм адсорбции.

В рамках расчета выполняется определение коэффициентов уравнения изотермы адсорбции каждого уравнения, визуализация графиков полученных изотерм адсорбции, сравнение всех полученных изотерм адсорбции с экспериментальными данными и расчет коэффициента детерминации в сравнении с экспериментом.

Результаты моделирования на основе экспериментальных данных представлены на рисунках 6-8.

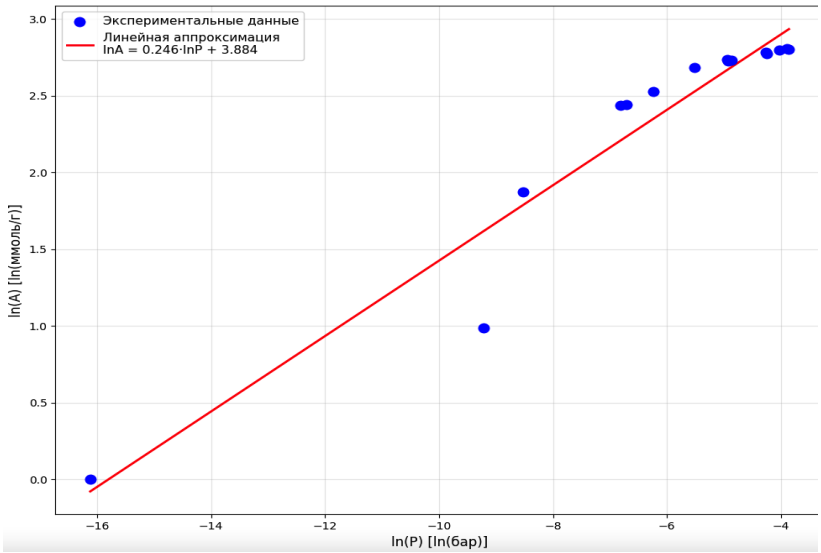


**Рисунок 6.** Определение коэффициентов уравнения изотермы адсорбции на основе модели Фрейндлиха.

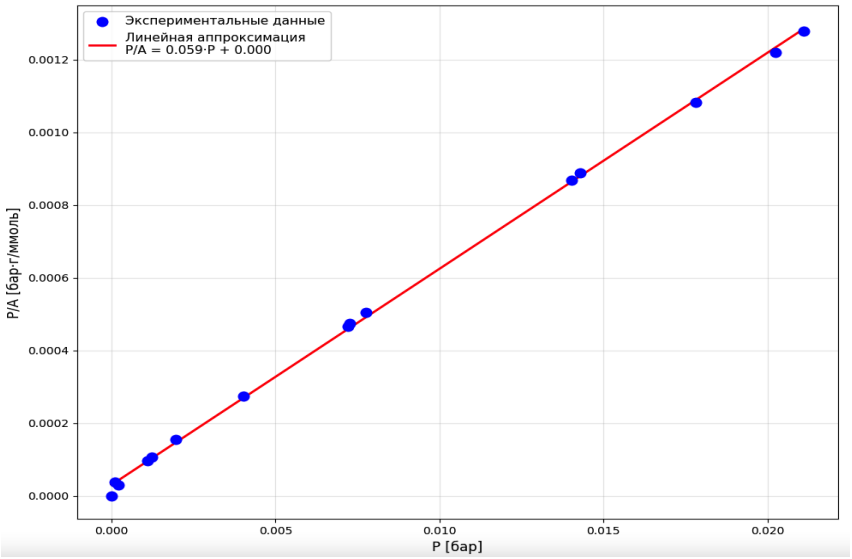


**Рисунок 7.** Определение коэффициентов уравнения изотермы адсорбции на основе модели Ленгмюра.

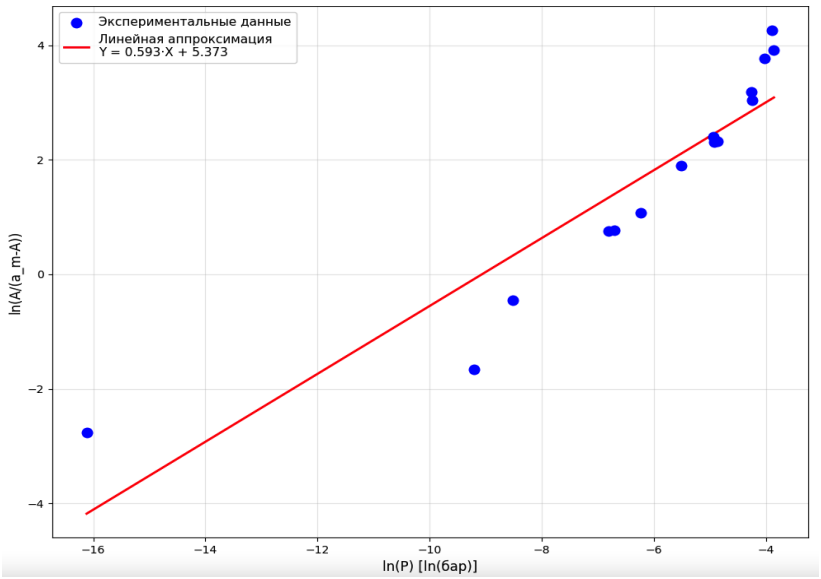


**Рисунок 8.** Определение коэффициентов уравнения изотермы адсорбции на основе модели Ленгмюра-Фрейндлиха (Сипса).

Наиболее адекватной моделью изотермы адсорбции принимается та модель, которая описывает процесс осушки газа на цеолите, с меньшим отклонением от экспериментальных данных или наибольшим коэффициентом детерминации (таблица 1). Полученные изотермы адсорбции в сравнении с экспериментальными данными представлены на рисунке 9.

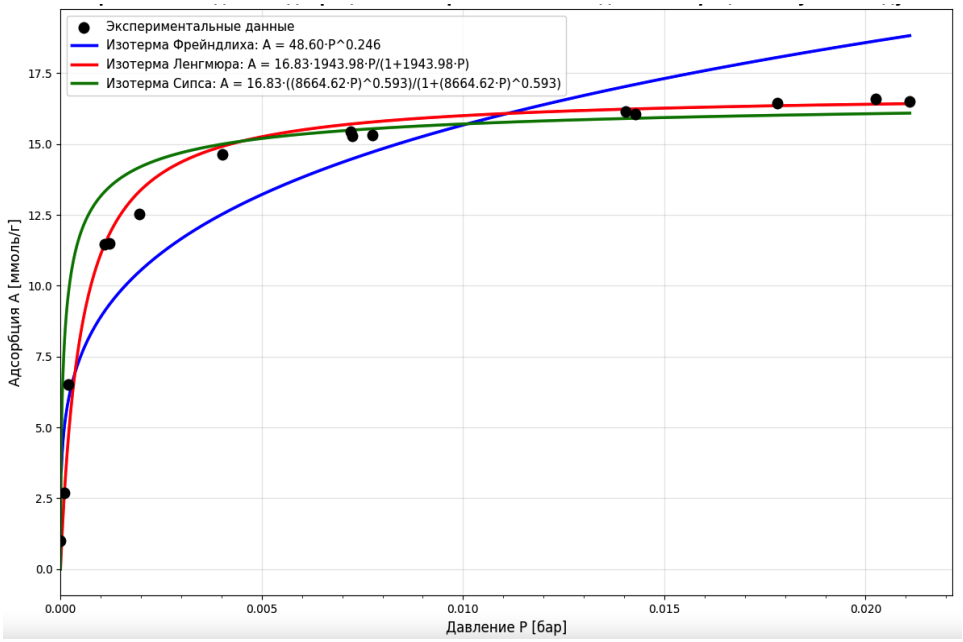


**Рисунок 9.** Полученные изотермы адсорбции в сравнении с экспериментальными данными для процесса адсорбционной осушки газа на цеолите NaX.

В соответствии с рисунком 9 можно сделать вывод о том, что для осушки воздуха цеолитами NaX наиболее адекватной моделью адсорбции является модель уравнения Ленгмюра. Данный вывод подтверждается коэффициентом детерминации. Полученные уравнения и рассчитанный коэффициент детерминации представлен в таблице 1.

Дополнительно, стоит отметить тот факт, что чем ближе полученные результаты к линии при выполнении графического решения уравнения моделей адсорбции, что лучше модель описывается данный процесс адсорбции.

**Таблица 1**. Сводная таблица результатов расчета.

| № | Модель | Уравнение | Коэффициент детерминации |
|---|---|---|---|
| 1 | Уравнение Ленгмюра | $A = 16.8271 * \frac{1943.9842 * P}{1 + 1943.9842 * P}$ | $R^2 = 0.9993$ |
| 2 | Уравнение Фрейндлиха | $A = 48.5950 \cdot P^{\frac{1}{4,0694}}$ | $R^2 = 0.9323$ |
| 3 | Уравнение Ленгмюра-Фрейндлиха (Сипса) | $A = \frac{16.8271 \cdot (8664.6198 \cdot P)^{0.5926}}{1 + (9664.6198 \cdot P)^{0.5926}}$ | $R^2 = 0.8444$ |

## 5. Выводы

Проведён обзор современных технологий адсорбционной осушки газов, включая установки с неподвижным, псевдоожиженным слоем и многоколонные системы непрерывного действия. Показано, что выбор технологической схемы определяется требуемой глубиной осушки, экономическими факторами и свойствами адсорбента.

Изучены теоретические основы описания адсорбционного равновесия. Рассмотрены ключевые модели изотерм адсорбции – Ленгмюра, Фрейндлиха и Сипса. Для каждой модели приведены уравнения, допущения и методы определения констант уравнений.

На основе экспериментальных данных для адсорбционной осушки на цеолите NaX выполнено математическое моделирование всех трёх изотерм. Линеаризация уравнений позволила определить все необходимые коэффициенты и наиболее подходящую модель адсорбции. Данные результаты также подтверждают целесообразность применения численных методов и языка Python для обработки и визуализации адсорбционных данных. Полученные результаты вносят вклад в понимание механизма адсорбции и могут быть использованы при проектировании и оптимизации адсорбционных установок и процессов.

## Список литературы

1. Кобилов, Х.Х. Низкотемпературная сепарация углеводородов из природного и нефтяного попутных газов / Х.Х. Кобилов, Д.Ф. Гойибова, А.П. Назарова // Молодой ученый. – 2015. – № 7(87). – С. 153-155. – EDN: TPPJZL.
2. Молоканов, Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазопереработки / Ю.К. Молоканов. М.: Химия, 1980.- 407 с.
3. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для химических техникумов МХП / А. Н. Плановский, В. М. Рамм, С. З. Каган. – Москва: Госхимиздат, 1955. – 580 с.
4. Экспериментальное исследование физической абсорбции газов с различной растворимостью / Р. Г. Галимуллин, В. В. Бронская, Т. В. Игнашина [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 8. – С. 14-19. – https://doi.org/10.55421/1998-7072_2023_26_8_14. – EDN: RUZAPJ.
5. Экспериментальная установка для изучения адсорбционной осушки газов / Д. В. Башкиров, О. С. Харитонова, А. В. Клинов, В. В. Бронская // Вестник Технологического университета. – 2026. – Т. 29, № 6. – С. 66-69. – https://doi.org/10.55421/3034-4689_2026_29_6_66. – EDN: MKKAPX.

6. Айнштейн, В. Г. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс: в 2 кн: учебник / В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов [и др.]; под редакцией В. Г. Айнштейна. – 5-е изд. (эл.). – Москва: Лаборатория знаний, 2014. – 1758 с.
7. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. В 2-х кн. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. – 2-е изд. – М.: Химия, 1995. – 400 с.
8. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: учебник для вузов. В 2-х кн. Часть 2. Массообменнные процессы и аппараты / Ю.И. Дытнерский. – 2-е изд. – М.: Химия, 1995. – 368 с.
9. Патент РФ № RU2240859C1, опубл. 27/11/2004, заявитель ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт по переработке газа».
10. Расчет массообменных установок нефтехимической промышленности: учеб. пособие / О. С. Ломова. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2010. Ч. 2. – 84 с.
11. Основы химии твердых веществ. Расчетно-графическая работа: учебно- методическое пособие / И. Н. Дмитриевич, А. Р. Иванов. – СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2024. – 43 с.
12. IZA Structure Commission: сайт. – URL: http://www.iza-structure.org (дата обращения: 28.03.2026).
13. Wilkins, N. S. Measurement of competitive CO2 and H2O adsorption on zeolite 13X for post-combustion CO 2 capture / N. S. Wilkins, Ja. A. Sawada, A. Rajendran // Adsorption. – 2020. – Vol. 26, No. 5. – P. 765-779. – https://doi.org/10.1007/s10450-020-00199-3. – EDN: FLGZWV.