УДК 519.876.5

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

© 2026 П.К. Калашников, Э.Б.Гафарова, Д.Н. Жедяевский,
В.В. Южанин, И.В. Самарин, Р.Л. Барашкин

Российский государственный университет нефти и газа
(национальныйисследовательский университет) имени И.М. Губкина,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 05.06.2026

Адсорбционные процессы в аппаратах с неподвижным слоем занимают одно из центральных мест в современных технологиях разделения, очистки и осушки газовых и жидких потоков, находя широкое применение в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей и экологической отраслях промышленности. Разработка адекватных математических моделей таких процессов требует многомасштабного подхода, объединяющего описание адсорбционного равновесия, внутригранульного массопереноса, гидродинамики слоя, тепловых эффектов и циклической динамики установки. В настоящем обзоре систематизированы современные модели адсорбции в неподвижном слое - от эмпирических изотерм до детализированных нестационарных моделей циклов PSA, TSA, PTSA и VTSA[1]. Рассмотрены изотермы Ленгмюра, Фрейндлиха, Тота, Сипса, двухцентровая модель Ленгмюра и их температурные зависимости; методы описания многокомпонентного равновесия, включая расширенную модель Ленгмюра и IAST[2]; модели кинетики на основе LDF-приближения, поровой, поверхностной и микропоровой диффузии. Особое внимание уделено уравнениям одномерных и многомерных моделей слоя, теплообмену между фазами, падению давления, гистерезису адсорбции-десорбции и особенностям описания кривых проскока. Проанализированы возможности программных пакетов Aspen Adsorption, COMSOL Multiphysics, gPROMS и Python, а также методы параметрической идентификации и анализа неопределенности. Рассмотрен переход от GCMC[3] к инженерным моделям процессов, а также современные подходы к компьютерному дизайну адсорбентов с заданными свойствами: высокопроизводительный скрининг на основе обширных баз данных пористых материалов, построение суррогатных моделей машинного обучения для предсказания адсорбционных характеристик и генеративные нейронные сети, способные предлагать новые структуры с целевой емкостью и селективностью. Сформулированы критерии выбора моделей, их ограничения и перспективы развития, связанные с гибридными подходами, сочетающими физические модели и машинное обучение, а также с интеграцией молекулярного и процессного уровней моделирования для совместной оптимизации свойств адсорбента и конфигурации процесса.

Ключевые слова: адсорбция; неподвижный слой; кривые проскока; PSA; TSA; PTSA, VTSA; изотермы адсорбции; IAST; LDF; Aspen Adsorption; молекулярное моделирование; цифровой двойник.

DOI: 10.37313/1990-5378-2026-28-5-160-178
EDN: SNUMGM

[1] PSA - Pressure Swing Adsorption (адсорбция с колебаниями давления).
TSA - Temperature Swing Adsorption (адсорбция с колебаниями температуры).
PTSA - Pressure and Temperature Swing Adsorption (адсорбция с колебаниями давления и температуры).
VTSA - Vacuum Temperature Swing Adsorption (адсорбция с колебаниями температуры и вакуума).

[2] IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory - теория идеального адсорбированного раствора) - термодинамический подход, используемый в адсорбции для описания поведения многокомпонентных газовых смесей на поверхности адсорбента.

[3] GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) - метод молекулярного моделирования, который используется для изучения адсорбции веществ в пористых материалах

Калашников Павел Кириллович, кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе. E-mail: kpk@gubkin.pro
Гафарова Элиза Багаутдиновна, кандидат технических наук, доцент кафедры оборудования нефтегазопереработки. E-mail: gafarova.e@gubkin.ru
Жедяевский Дмитрий Николаевич, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры оборудования нефтегазопереработки. E-mail: jedyaevsky.d@gubkin.ru
Южанин Виктор Владимирович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры автоматизации технологических процессов. E-mail: yuzhanin.v@gubkin.ru
Илья Вадимович Самарин, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой автоматизации технологических процессов. E-mail: ivs@gubkin.ru
Барашкин Роман Леонардович, кандидат технических наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой автоматизации технологических процессов по научной работе. E-mail: barashkin.r@gubkin.ru

Номенклатура обозначений

q^*	величина адсорбции при равновесном давлении (моль/кг)
q_m	равновесная (предельная) активность адсорбента (моль/кг)
b	константа адсорбционного равновесия (Па$^{-1}$)
P	парциальное давление компонента (Па)
K_F	константа Фрейндлиха (моль/(кг·Па)
n	показатель степени изотермы Фрейндлиха
c	параметр неоднородности (изотерма Тота)
b_0	предэкспоненциальный множитель константы равновесия (Па$^{-1}$)
ΔH_{ads}	теплота адсорбции (Дж/моль)
R	универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К))
T	температура (К)
$q_{m,i}$	равновесная (предельная) активность адсорбента по i-му компоненту (моль/кг)
A	удельная площадь поверхности адсорбента (м^2/кг)
$Pi°$	гипотетическое давление чистого компонента, соответствующее равновесию при заданном поверхностном потенциале (Па)
x_i	мольная доля *i*-го компонента в адсорбированной фазе
y_i	мольная доля *i*-го компонента в газовой фазе
q_i	текущая адсорбционная емкость по i-му компоненту (моль/кг)
q_i^*	равновесная (предельная) адсорбционная емкость по i-му компоненту (моль/кг)
$k_{LDF,i}$	эффективный коэффициент массопереноса LDF (1/с)
t	время (с)
R_p	радиус гранулы адсорбента (м)
k_f	коэффициент внешней массоотдачи (м/с)
ε_p	пористость гранулы
D_p	эффективный коэффициент поровой диффузии (м^2/с)
r_c	характерный размер микропористого кристаллита (м)
D_c	коэффициент микропоровой диффузии (м^2/с)
ρ_p	кажущаяся плотность гранулы (кг/м^3)
$D_{p,eff}$	эффективный коэффициент поровой диффузии (м^2/с)
r	радиальная координата внутри гранулы (м)
$D_{c,0}$	предэкспоненциальный множитель (м^2/с)
E_a	энергия активации диффузии (Дж/моль)
D_s	коэффициент поверхностной диффузии (м^2/с)
$D_{s,0}$	коэффициент диффузии при нулевом покрытии (м^2/с)
Γ	термодинамический фактор
a_v	удельная внешняя поверхность гранул (м^2/м^3)
$c_{i,bulk}$, $c_{i,surf}$	концентрация *i* вещества в ядре потока и на поверхности гранулы (моль/м^3)
Sh	число Шервуда
Re	число Рейнольдса
Sc	число Шмидта
C	концентрация компонента на выходе из адсорбера, моль/м^3
C_0	начальная (входная) концентрация, моль/м^3
k_{Th}	константа скорости Томаса (м^3/(моль·с))
m	масса адсорбента (кг)
Q	Объемный расход (м^3/с)
k_{YN}	константа скорости Юн-Нельсона (1/с)
τ	время 50%-го проскока (с)
k_{BA}	константа скорости Бохарта-Адамса (м^3/(моль·с))
N_0	адсорбционная емкость на единицу объема слоя (моль/м^3)
Z	высота слоя (м)
w_{jk}	весовые коэффициенты
$C_{jk,exp}$, $C_{jk,calc}$	экспериментальные и расчетные значения концентрации
ε	порозность слоя адсорбента
c_i	концентрация *i*-го компонента в газовой фазе (моль/м^3)
u	межзерновая (интерстициальная) скорость газа (м/с)
$D_{\mathrm{ax},i}$	коэффициент аксиальной дисперсии *i*-го компонента (м^2/с)
ρ_s	кажущаяся плотность адсорбента (кг/м^3)
$\overline{q}_i$	усредненная по грануле активность адсорбента по *i*-му компонента(моль/кг)
μ	вязкость газа (Па·с)
ρ	плотность газа (кмоль/м^3)
φ	фактор формы частиц
T_w	температура стенки адсорбера (К)
$C_{p,\mathrm{g}}$, $C_{p,\mathrm{s}}$	удельные теплоемкости газа и адсорбента (Дж/(кг·К))
λ_eff	эффективная теплопроводность слоя (Вт/(м·К))
U_a	объемный коэффициент теплоотдачи к стенке (Вт/(м^3·К))

ВВЕДЕНИЕ

Адсорбция в неподвижном слое широко используется в задачах осушки природного газа [1-5], удаления диоксида углерода [6, 7] и серосодержащих примесей [8], очистки водорода [9, 10], улавливания летучих органических соединений [11, 12], разделения газовых смесей [13-15] и прямого улавливания CO_2 из воздуха [16]. Технологическая значимость этих процессов обусловлена тем, что адсорбционные методы сочетают селективность, модульность аппаратурного оформления и возможность регенерации сорбента за счет изменения давления, температуры, состава продувочного потока или применения вакуума [2, 3, 17].

Несмотря на внешнюю простоту концепции, инженерное описание адсорбционного аппарата представляет собой существенно более сложную задачу, чем простое задание изотермы равновесия [18, 19]. Реальная динамика слоя определяется совместным влиянием нескольких групп факторов: термодинамики системы «газ-адсорбент», кинетических ограничений переноса вещества в грануле, гидродинамики межгранульного потока, распределения температуры по длине аппарата и особенностей переключения стадий в циклических процессах [20-22]. Именно поэтому одна и та же пара «адсорбат-адсорбент» может демонстрировать существенно различающееся поведение в статических равновесных экспериментах и в динамических испытаниях на проскоки в полном цикле PSA или TSA [8, 13, 23].

В течение последних десятилетий были разработаны многочисленные подходы к моделированию адсорбции, различающиеся степенью физической детализации, вычислительной стоимостью и областью применимости [2, 17]. На одном полюсе находятся простые аналитические и полуэмпирические модели, предназначенные для быстрой интерпретации изотерм и кривых проскока [24, 25]. На другом - детализированные нестационарные модели циклов PSA/TSA/PTSA/VTSA, учитывающие сопряженный перенос массы, импульса и энергии, а также пространственно-временную эволюцию состояния слоя [14-16, 23]. В последние годы к этим подходам добавились молекулярное моделирование [26-30], высокопроизводительный скрининг пористых материалов [31, 32] и методы машинного обучения, ориентированные на интеграцию разработки адсорбента и оптимизации процесса.

Существующие обзоры, как правило, посвящены либо отдельным классам изотерм [18, 32-38], либо моделированию конкретных процессов, например, PSA [13-15] или прямому улавливанию CO_2 [7, 15], либо описанию материалов, включая цеолиты, активированные угли и металлорганические каркасы (MOF[4]) [30, 31, 39]. Однако задача интеграции всех уровней описания - от молекулярной природы взаимодействия «адсорбат-адсорбент» до расчета полной циклической схемы установки - по-прежнему освещена фрагментарно. В связи с этим актуален обзор, который рассматривает адсорбционные модели как единую иерархию взаимосвязанных уровней.

Цель настоящего обзора состоит в систематизации современных подходов к моделированию адсорбции в адсорберах с неподвижным слоем и в анализе перехода от описания равновесия и кинетики к инженерным моделям слоя, циклов и установок, а также к компьютерному дизайну адсорбентов с заданными свойствами. Особое внимание уделено:

- сопоставлению равновесных и кинетических моделей;
- описанию многокомпонентной адсорбции;
- моделированию кривых проскока;
- нестационарным моделям адсорберов с учетом тепловых эффектов;
- циклическим процессам PSA, TSA, PTSA и VTSA;
- методам параметрической идентификации и валидации моделей;
- связи молекулярного моделирования с проектированием процесса;
- высокопроизводительному скринингу и машинному обучению для предсказания адсорбционных свойств;
- генеративным подходам к обратному проектированию пористых материалов.

ИЕРАРХИЯ МОДЕЛЕЙ АДСОРБЦИИ: ОТ МОЛЕКУЛЫ К УСТАНОВКЕ

Моделирование адсорбции в неподвижном слое целесообразно рассматривать как многоуровневую задачу [17, 19]. Такое представление важно не только с методологической точки зрения, но и практически, поскольку разные классы моделей отвечают на разные инженерные вопросы. Молекулярные расчеты позволяют оценить сродство адсорбата к адсорбенту и предсказать форму изотермы [26-29], однако сами по себе почти ничего не говорят о ширине фронта массопереноса или времени проскока. Напротив, инженерные модели слоя хорошо воспроизводят кривые проскока [5,

[4] MOF — это металлоорганические каркасы (Metal-Organic Frameworks): узлы из ионов металлов, соединенные органическими линкерами в трехмерную решетку. Благодаря такой структуре MOF обладают огромной внутренней поверхностью.

25, 40], но опираются на параметры, происхождение которых невозможно понять без обращения к более фундаментальным уровням описания.

На *молекулярном уровне* используются методы квантово-химического моделирования, молекулярной динамики и метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (GCMC) [26, 28, 29, 30, 41]. Они позволяют рассчитывать равновесные адсорбционные емкости, энтальпии адсорбции, селективность и локализацию молекул в поровой структуре материала. Этот уровень особенно важен при скрининге новых сорбентов, прежде всего MOF и функционализированных пористых материалов [31, 32, 39], когда экспериментальные данные еще ограничены.

Следующий уровень связан с *гранулой адсорбента*. Здесь в центре внимания находятся механизмы внутрипорового переноса: макропоровая, микропоровая и поверхностная диффузия [27, 42-44], а также возможное сочетание внешнего пленочного сопротивления и внутренних ограничений массопереноса [45, 46]. Именно на этом уровне возникает необходимость выбора между простым LDF-приближением [45, 47] и более физически детальными диффузионными моделями.

На *уровне слоя* формулируются материальные, тепловые и гидродинамические балансы для аппарата в целом [5, 20, 21, 25, 48, 49]. Он уже позволяет прогнозировать кривые проскока, распределение температуры по адсорберу, ширину зоны массопереноса, потери давления и использование адсорбционной емкости слоя [40, 50, 51]. Наконец, для промышленных PSA-, PTSA, TSA- и VTSA-систем требуется формирование циклической модели, где учитываются переключения стадий, накопление температурной нестационарности, достижение циклически установившегося режима (cyclic steady state) и энергетическая эффективность процесса [8, 14-16, 23, 52]. Описанная иерархия уровней моделирования систематизирована в табл. 1 и схематически представлена на рис. 1.

Таблица 1. Уровни моделирования адсорбции в неподвижном слое [8, 14-16, 20-30, 41-52]

Уровень моделирования	Основные методы	Основные выходные характеристики	Ограничения
Молекулярный	GCMC, молекулярная динамика (MD), теория функционала плотности (DFT)	Изотермы адсорбции, теплоты адсорбции, селективность, локализация молекул в поровой структуре адсорбента	Не позволяет напрямую описывать динамику адсорбера с неподвижным слоем; требует значительных вычислительных ресурсов и детального задания структуры материала
гранулы адсорбента	LDF, модели поровой диффузии, поверхностной диффузии, модели с двойным сопротивлением (dual-resistance models)	Скорость массопереноса в грануле, вклад внешнего и внутреннего сопротивления, эффективные коэффициенты диффузии, кинетические ограничения	Параметры моделей часто трудно идентифицировать однозначно; возможна сильная корреляция между кинетическими и равновесными параметрами
слоя	Одномерные и двумерные балансовые модели (1D/2D balances), уравнение Эргуна, тепловой баланс	Кривые проскока, распределение температуры по длине слоя, падение давления, ширина зоны массопереноса, динамическая емкость слоя	Существенно зависит от корректности равновесной и кинетической подмоделей; часто требует упрощающих предположений относительно гидродинамики и теплообмена
цикла	Динамическое моделирование процессов PSA, TSA, VTSA, PTSA	Чистота продукта, степень извлечения целевого компонента, удельные энергозатраты, выход на циклически установившийся режим (CSS)	Характеризуется высокой вычислительной сложностью; чувствителен к выбору схемы цикла, параметров переключения стадий и способа регенерации
установки	Интеграция процесса, оптимизация, цифровые двойники, суррогатные модели	Технико-экономические показатели, устойчивость технологического режима, обоснование периодичности замены адсорбента, качество управления, общая производственная эффективность	Требует редуцированных (упрощенных), быстрых и численно устойчивых моделей; валидация в промышленных условиях затруднена из-за ограниченности эксплуатационных данных



Рис. 1. Многоуровневое моделирование: молекула → гранула → слой → цикл → установка

РАВНОВЕСНЫЕ МОДЕЛИ АДСОРБЦИИ

Равновесные модели играют базовую роль во всех инженерных расчетах адсорбции, поскольку связывают состав газовой фазы с равновесной адсорбционной емкостью сорбента. Однако выбор изотермы нельзя сводить исключительно к качеству аппроксимации экспериментальной кривой. Для прикладного моделирования важно, чтобы выбранная форма была физически интерпретируемой, устойчивой при экстраполяции и пригодной для многокомпонентных расчетов [32, 35].

Классическая изотерма Ленгмюра остается одной из наиболее применяемых моделей благодаря простоте параметризации и интерпретируемости [3, 17, 18]. Она предполагает мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородной поверхности с конечным числом эквивалентных центров. Ее стандартная форма:

$$q^* = \frac{q_m bP}{1 + bP}. \quad (1)$$

Хотя эти предпосылки редко выполняются строго, модель нередко обеспечивает удовлетворительное описание данных в умеренном диапазоне давлений и широко используется в инженерных расчетах благодаря удобству параметризации [5, 10, 26]. Тем не менее для систем с выраженной неоднородностью поверхности, несколькими типами центров или широким распределением энергий связывания она часто оказывается недостаточной [18, 53].

Эмпирическая изотерма Фрейндлиха:

$$q^* = K_F P^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

лучше отражает гетерогенность поверхности при низких и средних давлениях [18], но не содержит предельной емкости и потому ограниченно пригодна для моделирования режимов, где важно корректное описание насыщения. В этой связи в современных исследованиях более востребованы промежуточные формы, такие как изотермы Тота [38], Сипса [37], двухцентровая модель Ленгмюра, которые сочетают способность учитывать неоднородность с корректным асимптотическим поведением при больших давлениях.

Для учета неоднородности поверхности при сохранении предельной емкости применяется изотерма Тота [38]:

$$q^* = \frac{q_m bP}{(1 + (bP)^c)^{\frac{1}{c}}}. \quad (3)$$

При *c=1* выражение переходит в изотерму Ленгмюра.

Модель Сипса [37] сочетает особенности Ленгмюра и Фрейндлиха и применяется для гетерогенных поверхностей в широком диапазоне давлений. Она удобна как компромисс между гибкостью описания и корректным асимптотическим поведением при насыщении.

Для цеолитов, MOF и функционализированных адсорбентов часто более адекватной оказывается двухцентровая модель Ленгмюра, учитывающая наличие двух типов адсорбционных центров [39, 54]:

$$q^* = \frac{q_{m1} b_1 P}{1 + b_1 P} + \frac{q_{m2} b_2 P}{1 + b_2 P}. \quad (4)$$

Эта форма позволяет учитывать сочетание сильных и слабых адсорбционных центров. Такое разделение особенно важно при адсорбции полярных молекул (CO_2, H_2O, H_2S, NH_3), которые специфически взаимодействуют с активными центрами поверхности [8, 55], в отличие от неполярных молекул (N_2, CH_4, O_2), адсорбирующихся преимущественно за счет дисперсионных сил на энергетически однородной поверхности.

Особенно важным шагом для инженерного моделирования является введение температурной зависимости параметров изотермы [53]. Если равновесная модель получена только при одной температуре, ее применение в динамических и циклических расчетах теряет корректность, поскольку даже умеренные тепловые эффекты способны заметно смещать локальное равновесие в слое [20, 21, 48]. Поэтому в качественных инженерных моделях константы адсорбционного равновесия, как правило, задаются через уравнение Вант-Гоффа или его модификации, а при наличии экспериментальных данных дополнительно учитывается зависимость теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности:

$$b(T) = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right). \quad (5)$$

Следует учитывать, что теплота адсорбции может зависеть от покрытия, а использование постоянного значения ΔH_{ads} часто является лишь приближением [55, 58]. Сравнительная характеристика основных равновесных моделей адсорбции представлена в табл. 2.

Таблица 2. Сравнение основных равновесных моделей адсорбции [3, 17, 18, 33-39, 54]

Модель	Характеристика	Достоинства	Ограничения
Ленгмюра	Предполагает мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородной поверхности с конечным числом идентичных центров	Простота, физическая интерпретируемость, наличие предельной емкости, удобство для инженерных расчетов	Плохо описывает выраженную неоднородность поверхности и сложные механизмы адсорбции
Фрейндлиха	Эмпирическая модель для описания адсорбции на неоднородной поверхности	Хорошо аппроксимирует данные в ограниченном диапазоне концентраций, удобна для первичной обработки результатов	Не имеет предельной емкости, ограниченно пригодна для экстраполяции и динамических расчетов
Тота	Модификация изотермы Ленгмюра, учитывающая энергетическую неоднородность поверхности	Лучше описывает реальные сорбенты, сохраняет корректное поведение при насыщении	Требует большего числа параметров и качественных экспериментальных данных
Сипса	Гибридная форма, сочетающая особенности моделей Ленгмюра и Фрейндлиха	Учитывает неоднородность поверхности и при этом сохраняет насыщение при высоких давлениях	Возможна корреляция параметров, усложняющая идентификацию
Двухцентровая модель Ленгмюра	Предполагает наличие двух типов адсорбционных центров с различными параметрами сродства и емкости	Хорошо описывает сорбенты со сложной структурой активных центров, обеспечивает высокую точность	Увеличение числа параметров усложняет их идентификацию и снижает надежность модели при недостатке экспериментальных данных.
Брунауэра, Эмметта, Теллера (БЭТ)	Расширение подхода Ленгмюра на случай многослойной физической адсорбции	Полезна для анализа физической адсорбции и определения удельной поверхности	Ограниченно применима к инженерному моделированию газоразделения в системах с неподвижным слоем
Дубинин-Радушкевич/ Дубинин-Астахов	Основаны на теории объемного заполнения микропор	Эффективны для микропористых адсорбентов, связаны со структурой пор	Менее универсальны для широкого спектра условий и многокомпонентных расчетов

В обзорной литературе неоднократно подчеркивается, что выбор равновесной модели определяется не только точностью аппроксимации экспериментальных данных, но и тем, насколько модель пригодна для дальнейшего включения в динамическое описание адсорбера. Практически важны следующие обстоятельства [5, 17, 47]:

- хорошее описание однокомпонентной изотермы не гарантирует корректного прогноза для смесей [35];
- многопараметрические модели могут приводить к неустойчивой экстраполяции вне диапазона данных;
- игнорирование зависимости теплоты адсорбции от адсорбционной емкости может давать систематические ошибки в неизотермических циклах [23, 56];
- для адсорбции полярных молекул, в особенности воды, классические изотермы не всегда обеспечивают приемлемую точность вследствие специфических взаимодействий с поверхностью [44, 55, 57].

В инженерной практике особую ценность имеют модели, которые одновременно обеспечивают физически обоснованную интерпретацию, корректное поведение при насыщении и устойчивость при экстраполяции по температуре и давлению. В этом отношении изотерма Ленгмюра сохраняет значение базового инструмента, хотя для современных микропористых и энергетически неоднородных материалов часто требуются более гибкие выражения, такие как изотермы Тота, Сипса или двухцентровая модель Ленгмюра [37-39, 54]. Эмпирические модели, подобные изотерме Фрейндлиха, полезны на этапе предварительного описания данных, однако их использование в расчетах кривых проскока и циклических процессов должно быть ограничено из-за отсутствия предельной емкости и проблем с экстраполяцией.

МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ АДСОРБЦИИ

Для процессов осушки, удаления CO_2 из влажных потоков, очистки газов от H_2S и летучих органических соединений вопрос о роли воды имеет принципиальное значение [8, 44, 55-57]. Влага не только конкурирует за центры адсорбции, но и изменяет тепловой режим слоя, влияет на кинетику массопереноса и в ряде случаев инициирует деградацию сорбента. Поэтому в практических моделях влажных смесей часто приходится отходить от простых универсальных термодинамических форм и использовать либо специализированные полуэмпирические модели, либо прямую параметризацию по экспериментальным данным кривых проскока.

Для большинства промышленных задач однокомпонентного описания недостаточно, поскольку реальные газовые потоки содержат несколько конкурентно адсорбирующихся компонентов, а нередко также влагу [1, 4, 5]. Именно в многокомпонентных системах проявляется одна из ключевых проблем адсорбционного моделирования: хорошее описание индивидуальных изотерм не гарантирует правильного прогноза селективности и формы кривых проскока в смеси [35].

Наиболее простым способом перехода к многокомпонентному случаю является расширенная модель Ленгмюра, в которой компоненты конкурируют за общий набор центров адсорбции [5, 17]. Для смеси из n компонентов равновесная адсорбционная емкость *i*-го компонента определяется выражением:

$$q_i^* = \frac{q_{m,i} b_i P_i}{1+\sum_j b_j P_j}. \quad (6)$$

Достоинство данного подхода состоит в вычислительной простоте и легкости внедрения в инженерные модели [5, 9]. Однако физические предпосылки расширенной модели Ленгмюра оказываются слишком жесткими для многих реальных материалов: предполагается одинаковая максимальная емкость для всех компонентов ($q_{m,i} = q_{m,i} = const$) что редко выполняется на практике, особенно когда компоненты различаются по размеру, полярности или механизму взаимодействия с поверхностью.

Более термодинамически обоснованным инструментом является теория IAST, предложенная Майерсом и Прауснитцем [35]. В основе IAST лежит условие равенства поверхностного потенциала для всех компонентов смеси при равновесии:

$$\pi_1^0(P_1^0) = \pi_2^0(P_2^0) = \cdots = \pi_n^0(P_n^0) = \pi\,, \quad (7)$$

где поверхностный потенциал вычисляется через однокомпонентную изотерму:

$$\pi_i^0 = \frac{R \cdot T}{A} \int_0^{P_i^0} \frac{q_i^0(P)}{P}\, dP\,. \quad (8)$$

Связь между парциальным давлением в газовой фазе и гипотетическим давлением чистого компонента задается аналогом закона Рауля:

$$P_i = x_i \cdot P_i^0\,. \quad (9)$$

Общая адсорбционная емкость адсорбента определяется из соотношения:

$$\frac{1}{q_t} = \sum_i \frac{x_i}{q_i^0(P_i^0)}, \quad (10)$$

а адсорбционная емкость по отдельным компонентам:

$$q_i = x_i \cdot q_t. \tag{11}$$

Основная ценность IAST заключается в том, что она позволяет прогнозировать равновесие смеси исходя из однокомпонентных изотерм без необходимости непосредственного измерения всех бинарных и многокомпонентных комбинаций [32, 35]. Именно поэтому IAST стала стандартным инструментом при оценке селективности новых адсорбентов и сравнении материалов по их потенциальной пригодности для разделения газовых смесей [29, 31, 32].

Селективность разделения компонентов i и j определяется как:

$$\alpha_{ij} = \frac{q_i/q_j}{P_i/P_j} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j}, \tag{12}$$

где $y_{i,j}$ – мольная доля компонента в газовой фазе.

Тем не менее практическое использование IAST требует осторожности. Во-первых, точность метода непосредственно зависит от качества аппроксимации исходных однокомпонентных изотерм; при использовании моделей без предельной емкости (например, изотермы Фрейндлиха) интеграл для поверхностного потенциала может расходиться. Во-вторых, IAST предполагает идеальность адсорбированного раствора, тогда как в системах с сильными специфическими взаимодействиями, структурной перестройкой адсорбента, капиллярными эффектами или выраженной гидрофильностью это предположение может нарушаться [39].

Для учета неидеальности разработана теория реального адсорбированного раствора (RAST), вводящая коэффициенты активности в адсорбированной фазе:

$$P_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^0, \tag{13}$$

однако определение коэффициентов активности γ_i требует дополнительных экспериментальных данных по равновесию смесей. В-третьих, присутствие воды нередко делает поведение системы настолько нелинейным, что применение стандартной IAST без специальных поправок становится некорректным [44, 55].

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА И ВЫБОР МЕЖДУ LDF И ДИФФУЗИОННЫМИ МОДЕЛЯМИ

Если равновесная модель определяет предельное состояние системы, то кинетическая подмодель задает скорость его достижения [3, 17, 47]. Именно кинетика в значительной степени определяет ширину фронта массопереноса, динамическую емкость слоя и время проскока компонента на выходе из адсорбционной секции. По этой причине в инженерных расчетах недооценка кинетических ограничений часто приводит к чрезмерно оптимистичным прогнозам производительности адсорбера [45, 47].

Наиболее распространенным инженерным приближением остается *LDF-модель* [45-47], в которой скорость накопления вещества в сорбенте пропорциональна разности между текущей и равновесной адсорбционной емкостью:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_{LDF,i}(q_i^* - q_i). \tag{14}$$

Ее широкое применение объясняется тем, что она обеспечивает хороший компромисс между физическим смыслом, численной устойчивостью и простотой идентификации параметров [5, 25, 47]. В то же время LDF не следует воспринимать как фундаментальный механизм - это редуцированная форма, которая агрегирует совокупное влияние внешней массопередачи, макропоровой и микропоровой диффузии и потому часто носит эффективный характер [45].

Эффективный коэффициент LDF может быть оценен через сопротивления отдельных стадий переноса:

$$\frac{1}{k_{LDF}} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15D_c}. \tag{15}$$

Первое слагаемое отражает сопротивление внешней пленки, второе - макропоровую диффузию, третье - диффузию в микропорах [45, 46].

Когда требуется более детальное описание внутригранульного переноса, используется *модель поровой диффузии* [42, 44]. Для сферической гранулы уравнение массового баланса в радиальном направлении записывается как:

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\omega_{p,eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r}\right). \tag{16}$$

Граничные условия включают симметрию в центре гранулы и условие сопряжения потоков на внешней поверхности:

$$\frac{\partial c_i}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0;\ D_{p,eff} \frac{\partial c_i}{\partial r}\Big|_{r=R_p} = k_f \left(c_{i,bulk} - c_i|_{r=R_p}\right). \tag{17}$$

Для цеолитов и других микропористых материалов лимитирующей стадией часто является диффузия внутри микропор кристаллитов [46]. В этом случае *применяется модель микропоровой диффузии*:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_c}{r_c^2}\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho^2 \frac{\partial q_i}{\partial \rho}\right). \quad (18)$$

Коэффициент микропоровой диффузии сильно зависит от температуры и может быть описан уравнением Аррениуса:

$$D_c = D_{c,0}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (19)$$

В системах, где перемещение адсорбированных молекул вдоль поверхности пор вносит существенный вклад в общий перенос, используется *модель поверхностной диффузии* [43]:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r}\right). \quad (20)$$

Коэффициент поверхностной диффузии часто зависит от степени заполнения поверхности. Для описания этой зависимости применяется модель Дарбена:

$$D_s = D_{s,0}\frac{\partial \ln P}{\partial \ln q} = D_{s,0} \cdot \Gamma. \quad (21)$$

Для более полного описания кинетики используется *модель двойного сопротивления* учитывающая одновременно пленочное и внутригранульное сопротивление [45, 54]. Общий поток на поверхность гранулы определяется внешним массопереносом:

$$N_i = k_f a_v \left(c_{i,bulk} - c_{i,surf}\right). \quad (22)$$

Коэффициент внешней массоотдачи может быть оценен по корреляциям типа Уэйкао-Фуанака:

$$Sh = 2.0 + 1.1 \cdot Re^{0.6} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}. \quad (23)$$

Для оперативной обработки экспериментальных данных применяются *упрощенные полуэмпирические модели*. Модель Томаса описывает кривую проскока в предположении кинетики второго порядка и изотермы Ленгмюра [24]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{k_{Th}q_0 m}{Q} - k_{Th}C_0 t\right)}. \quad (24)$$

Модель Юн-Нельсона еще более проста и требует определения только двух параметров:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp\left(k_{YN}(\tau - t)\right)}. \quad (25)$$

Модель Бохарта-Адамса применяется для описания начального участка кривой проскока:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{BA}C_0 t - k_{BA}N_0\frac{z}{u}. \quad (26)$$

С практической точки зрения одна из важнейших методологических проблем состоит в том, что параметры кинетической модели часто оказываются неинвариантными [45, 47]. Эффективный коэффициент LDF может зависеть от температуры, адсорбционной емкости, состава смеси и даже от выбранной формы равновесной модели. В результате хорошее согласие с одной серией динамических данных еще не доказывает физической корректности найденного значения параметра.

Для повышения надежности идентификации рекомендуется использовать целевую функцию, учитывающую несколько экспериментальных серий:

$$\Phi = \sum_j \sum_k w_{jk}\left(C_{jk,exp} - C_{jk,calc}\right)^2. \quad (27)$$

Именно поэтому современные работы все чаще рекомендуют совместную идентификацию равновесных и кинетических параметров по нескольким наборам данных, а не последовательную независимую подгонку [25, 55]. Сравнительное сопоставление основных кинетических моделей массопереноса представлена в табл. 3.

Кинетическая модель определяет, насколько полно потенциальная адсорбционная емкость материала реализуется в реальном потоке. На практике наиболее распространенным инструментом остается LDF-подход [45, 47], поскольку он обеспечивает разумный компромисс между физическим смыслом и вычислительной эффективностью. Однако при анализе систем со сложной поровой структурой, выраженной неоднородностью гранул или значительным вкладом пленочного сопротивления возникает необходимость в более детализированных моделях, основанных на поровой, микропоровой или поверхностной диффузии [42-46]. Упрощенные полуэмпирические зависимости полезны прежде всего для оперативной обработки данных, но не должны подменять собой физически обоснованное моделирование при разработке промышленных аппаратов.

МОДЕЛИ АДСОРБЕРА С НЕПОДВИЖНЫМ СЛОЕМ

Базовые предположения

В большинстве инженерных задач адсорбер с неподвижным слоем описывается как пористая среда, через которую проходит газовый (или жидкий) поток с межфазным массопереносом [5, 20-25, 48, 49]. Наиболее часто используются следующие допущения:

Таблица 3. Сопоставление кинетических моделей массопереноса [24, 42-47, 54]

Модель	Физическая основа	Преимущества	Ограничения	Области применения
LDF	Скорость адсорбции пропорциональна разности между текущей и равновесной адсорбционной емкостью	Простота, численная устойчивость, удобство использования в 1D-моделях и циклических расчетах	Носит эффективный характер и не всегда позволяет разделить отдельные механизмы сопротивления	Инженерные расчеты, анализ кривых проскока, моделирование циклов PSA/TSA/VTSA
Поровая диффузия	Диффузионный перенос адсорбата в макропорах гранулы	Физически обоснованное описание внутреннего переноса	Требует определения эффективного коэффициента диффузии и структуры пор	Гранулированные адсорбенты с развитой макропористостью
Микропоровая диффузия	Ограничение массопереноса в микропорах адсорбента	Подходит для цеолитов и микропористых материалов, хорошо отражает медленный перенос в узких порах	Вычислительно сложнее, требует детальных экспериментальных данных	Цеолиты, микропористые каркасы, селективные сорбенты
Поверхностная диффузия	Перемещение адсорбированных молекул вдоль поверхности пор	Важна для систем, где перенос по поверхности существенно влияет на суммарную скорость переноса	Трудности идентификации коэффициентов, возможна сильная зависимость от степени заполнения поверхности	Органические пары, углеродные адсорбенты
Двойного сопротивления	Совместный учет внешнего пленочного сопротивления и внутригранульной диффузии	Высокая детализация описания кинетики, позволяет анализировать вклад разных стадий переноса	Большее число параметров, сложность идентификации и настройки модели	Детальный анализ проскока, исследовательские задачи
Томаса / Юн-Нельсона/ Бохарта-Адамса	Упрощенные полуэмпирические модели динамики процесса внутри адсорбера	Быстрая обработка экспериментальных данных о проскоке, простота расчетов	Ограниченная физическая интерпретация, слабая переносимость параметров между режимами	Быстрый анализ лабораторных адсорберов, предварительное проектирование

- одномерный перенос вдоль оси адсорбера;
- учет или пренебрежение аксиальной дисперсией в зависимости от числа Пекле;
- отсутствие радиальных градиентов концентрации и температуры;
- псевдогомогенное или гетерогенное описание системы «газ-твердое»;
- локальная кинетика адсорбции (LDF, полная диффузионная модель или мгновенное равновесие).

Материальный баланс по компоненту

Для *i*-го компонента одномерный баланс массы в газовой фазе записывается как [5, 20, 25, 49]:

$$\varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} - D_{ax,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + (1-\varepsilon)\rho_s \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0\,. \quad (28)$$

Падение давления: уравнение Эргуна

Для описания гидродинамики потока через слой зернистого материала применяется уравнение Эргуна [17]:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{150\cdot 10^{-5}\mu(1-\varepsilon_l)^2}{(2r\varphi)^2\varepsilon_l^3}\vartheta + \frac{1{,}75\cdot 10^{-5}M\rho(1-\varepsilon_l)}{(2r\varphi)\varepsilon_l^3}\vartheta^2\right). \quad (29)$$

При низких числах Рейнольдса первый член доминирует, и уравнение Эргуна сводится к уравнению Козени-Кармана.

Энергетический баланс

В неизотермическом приближении учитываются теплота адсорбции, конвективный и кондуктивный перенос тепла, а также теплообмен со стенкой адсорбера [20, 21, 49-51]. Псевдооднородный баланс энергии:

$$(\varepsilon\rho_g C_{p,g} + (1-\varepsilon)\rho_s C_{p,s})\frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{p,g} u\frac{\partial T}{\partial z} - \lambda_{\text{eff}}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = (1-\varepsilon)\rho_s \sum_i (-\Delta H_i)\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - U_a(T - T_w)\,. \quad (30)$$

Примечание: для гетерогенной модели записываются отдельные балансы для газа и твердой фазы с членом межфазного теплообмена $h_f a_s (T_g - T_s)$ [48].

Начальные и граничные условия

Для замыкания системы уравнений необходимо задать начальные и граничные условия [49].

Начальные условия ($t = 0$):

$$c_i(z,0) = c_i^0, \bar{q}_i(z,0) = q_i^0, T(z,0) = T^0\,. \quad (31)$$

Граничные условия:

На входе ($z = 0$) - условие Данквертса:

$$uc_i|_{z=0^-} = uc_i|_{z=0^+} - D_{ax,i}\frac{\partial c_i}{\partial z}|_{z=0^+}\,, \quad (32)$$

или упрощенно (при пренебрежении дисперсией):

$$c_i(0,t) = c_{i,in}(t)\,. \quad (33)$$

На выходе ($z = L$):

$$\frac{\partial c_i}{\partial z}|_{z=L} = 0\,. \quad (34)$$

(отсутствие диффузионного потока через границу).

Безразмерные критерии для выбора модели

Для оценки значимости отдельных явлений и обоснованного выбора уровня модели используются безразмерные числа [5, 17].

Число Пекле (аксиальная дисперсия):

$$\text{Pe}_{ax} = \frac{uL}{D_{ax}}\,. \quad (35)$$

- $\text{Pe}_{ax} > 100$ - аксиальной дисперсией можно пренебречь
- При $\text{Pe}_{ax} < 20$ - дисперсия существенна

Число Био для массопереноса:

$$\text{Bi}_m = \frac{k_f R_p}{D_{\text{eff}}}\,. \quad (36)$$

- При $\text{Bi}_m \gg 1$ - лимитирует внутренняя диффузия
- При $\text{Bi}_m \ll 1$ - лимитирует внешний массоперенос

Число Стантона:

$$\text{St} = \frac{k_{LDF} L}{u} \quad (37)$$

характеризует отношение скорости массопереноса к скорости конвекции.

Уровни упрощения моделей слоя

Выбор математической модели определяется балансом между точностью описания и вычислительными затратами [5, 25, 47]. Основные уровни упрощения моделей адсорбера представлены в табл. 4.

Таблица 4. Уровни упрощения математических моделей адсорбера [20, 21, 47, 48, 51]

Уровень	Модель	Особенности	Область применения
I	Равновесная	$\bar{q}_i = q_i^*(c_i, T)$ мгновенное достижение равновесия; кинетические ограничения не учитываются	Экспресс-оценка параметров; системы с быстрой кинетикой адсорбции; начальное приближение для итерационных расчетов
II	Изотермическая 1D + LDF	Постоянная температура вдоль слоя; кинетика описывается моделью LDF; тепловые эффекты не учитываются	Стандартный инженерный расчет; умеренные теплоты адсорбции; проектирование промышленных установок
III	Неизотермическая 1D	Совместное решение балансов массы и энергии; температурная зависимость $q^*(T)$; учет теплоты адсорбции	Процессы PSA и TSA; системы со значительным тепловыделением; высококонцентрированные потоки (с содержанием целевого компонента более 1-5 об. %, при адсорбции которых тепловыделение приводит к заметному изменению температуры слоя)
IV	Гетерогенная 1D	Раздельные балансы для газовой фазы и гранулы адсорбента; межфазный тепло- и массообмен	Крупные гранулы адсорбента; выраженные внутригранульные градиенты
V	2D/3D - модели	Учет радиальных градиентов; CFD-моделирование; неоднородность потока	Адсорберы большого диаметра; детальная оптимизация; исследовательские задачи

Рекомендации по выбору модели:
1. Начинать с простейшей модели (равновесная или изотермическая LDF). Эти модели позволяют:
a. получить первую оценку времени проскока и насыщения слоя;
b. определить порядок величин основных параметров процесса;
c. выявить наиболее чувствительные параметры системы;
d. минимизировать вычислительные затраты на этапе предварительного анализа.
2. Усложнять при необходимости, если:
- тепловые эффекты значительны ($|\Delta H| > 30$ кДж/моль) [20, 21];
- изотерма адсорбции имеет выраженную температурную зависимость в рабочем диапазоне;
- процесс включает стадию термической регенерации адсорбента;
- кривая проскока не описывается простой моделью;
- диаметр адсорбера велик (D/d_p <15);
- размер гранул адсорбента превышает 3 мм;
- гидродинамика потока неидеальна.

3. Валидировать модель по экспериментальным данным [40, 55].

Связь с кинетическими моделями

Член $\partial \overline{q}_i / \partial t$ в уравнении материального баланса замыкается через кинетическую модель адсорбции. Выбор кинетической модели определяет точность описания динамики процесса и вычислительную сложность расчета. Для большинства инженерных задач модель LDF обеспечивает приемлемый компромисс. В табл. 5 представлены основные варианты замыкания уравнения материального баланса.

Таблица 5. Кинетические модели для замыкания уравнения материального баланса [28, 42-47]

Модель кинетики	Уравнение связи
Мгновенное равновесие	$\overline{q}_i = q_i^*(c_i, T)$
LDF	$\frac{\partial \overline{q}_i}{\partial t} = k_{\mathrm{LDF},i}(q_i^* - \overline{q}_i)$
Полная диффузионная	Решение уравнения диффузии внутри гранулы

КРИВЫЕ ПРОСКОКА КАК ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ОБЪЕКТ ВАЛИДАЦИИ

В экспериментальных исследованиях и инженерной практике кривые проскока (рис. 2) занимают особое место, поскольку интегрально отражают совместное влияние равновесия, кинетики, дисперсии, гидродинамики и тепловых эффектов [5, 17, 40, 54]. Если статическая изотерма показывает лишь потенциальную сорбционную способность материала, то кривая проскока демонстрирует, насколько эта способность реализуется в динамических условиях течения через реальный слой.

На основании динамических данных оцениваются время проскока, динамическая емкость, ширина зоны массопереноса и характер фронта [40, 54]. Однако интерпретация этих данных далеко не однозначна. Один и тот же вид выходной кривой может быть получен при разных комбинациях параметров равновесия, кинетики и аксиальной дисперсии. Поэтому попытка восстановить все параметры модели по единственной кривой проскока обычно приводит к проблеме неидентифицируемости [25, 55].

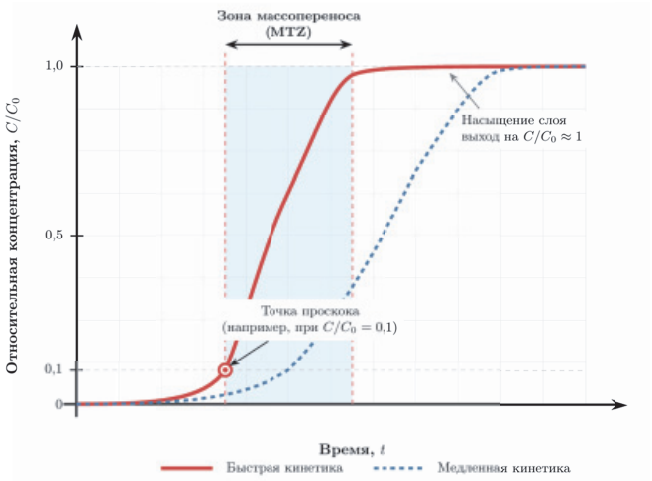

Рис. 2. Типичная кривая проскока для адсорбции в неподвижном слое

В академически корректной постановке динамические эксперименты следует использовать не изолированно, а в сочетании со статическими изотермами, температурными измерениями и сериями опытов при разных скоростях, давлениях и составах [55]. Только такой подход позволяет разделить вклад отдельных физических механизмов и получить параметры, обладающие переносимостью между режимами.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ PSA, TSA, PTSA, VTSA

В промышленности адсорбционные процессы реализуются преимущественно в циклическом режиме (рис. 3) [8, 13-17, 23]. В отличие от единичного эксперимента на проскок, моделирование цикла требует описания полной последовательности стадий с переменными граничными условиями и начальными состояниями, наследуемыми от предыдущей стадии.



Рис. 3. Типовые стадии циклических адсорбционных процессов PSA, TSA, PTSA и VTSA

PSA основан на периодическом изменении давления и применяется для очистки водорода [9, 10], разделения воздуха [14, 15, 58], удаления CO_2 [7] и концентрирования целевых компонентов.

Особенности моделирования: выраженная нестационарность, значительное влияние падения давления, чувствительность к кинетике адсорбции, достижение циклически установившегося состояния (CSS) только после многих циклов [14], необходимость оптимизации компромисса «чистота - извлечение - энергозатраты» [52].

TSA используется при необходимости глубокой регенерации сорбента: осушка [1, 4, 59], удаление летучих органических соединений (VOC) [11, 12], улавливание CO_2 [7, 23], очистка потоков с сильно адсорбирующимися примесями.

Особенности моделирования: длительные временные масштабы, значительная тепловая инерция слоя [20, 21, 50], необходимость учета теплообмена со стенкой и окружающей средой, возможность неполной регенерации вдоль оси адсорбера и внутри гранул [23, 56].

Процессы **PTSA** и **VTSA** сочетают механизмы регенерации и особенно актуальны для улавливания CO_2, включая прямое улавливание из воздуха (direct air capture, DAC) [16].

Критические аспекты моделирования: корректное описание равновесия при низких парциальных давлениях, учет влияния влаги [44, 55], согласованный расчет теплоподвода и вакуумной стадии, оптимизация баланса между производительностью и удельными энергозатратами [8, 16].

Расчет циклического процесса направлен на определение: чистоты продукта, извлечения целевого компонента, производительности (по адсорбенту и аппарату), удельных энергозатрат (тепловых и электрических), устойчивости цикла и числа циклов до достижения CSS.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Выбор программной среды определяется не только уровнем детализации модели, но и конечной целью исследования [6, 16, 51, 52]. Для инженерного проектирования и оценки производительности циклических процессов чаще всего используются специализированные пакеты, такие как Aspen Adsorption [6, 16, 52], обеспечивающие быстрое построение моделей PSA/TSA. В то же время для научных исследований, связанных с разработкой новых подмоделей равновесия, кинетики или теплопереноса, более удобными оказываются MATLAB, Python или gPROMS, предоставляющие большую свободу формулирования уравнений. Если же в центре внимания находятся радиальные градиенты, неравномерность потока или влияние геометрии распределительных устройств, оправдано применение COMSOL [51] или CFD-инструментов. Таким образом, программная платформа должна подбираться в соответствии с задачей: от быстрого инженерного расчета до детального многомасштабного анализа и последующей цифровой интеграции.

Таблица 6. Основные программные средства моделирования адсорбции в неподвижном слое [6, 16, 51, 52]

Программная платформа	Сильные стороны	Ограничения	Типичные задачи
Aspen Adsorption	Специализирована для PSA/TSA-процессов, содержит готовые блоки и встроенные инструменты для циклического моделирования	Ограниченная гибкость при реализации нестандартных подмоделей и пользовательских уравнений	Промышленные инженерные расчеты, анализ циклических схем
Aspen Custom Modeler	Высокая гибкость при формулировании пользовательских моделей и систем уравнений	Более сложная реализация и настройка по сравнению с готовыми пакетами	Нестандартные модели адсорберов, исследовательские и полупромышленные задачи
MATLAB	Высокая гибкость, удобство численного решения PDE/ODE/DAE2[5], широкие возможности для идентификации параметров и анализа чувствительности	Отсутствие специализированной технологической оболочки, необходимость самостоятельной реализации моделей	Научные расчеты, параметрическая идентификация, разработка собственных моделей
COMSOL Multiphysics	Возможность построения 2D/3D-моделей с учетом сопряженного тепломассопереноса и сложной геометрии аппарата	Высокие вычислительные затраты, избыточность для типичных одномерных расчетов	Детальный анализ тепловых и пространственно неоднородных эффектов
gPROMS	Развитые возможности динамического моделирования, оценки параметров и оптимизации сложных DAE/PDE-систем	Высокий порог освоения, сложность постановки задачи	Динамические процессы, оптимизация циклов, оценка параметров
CFD-пакеты (ANSYS Fluent, OpenFOAM и др.)	Подробное описание гидродинамики, локальных скоростей, температур и распределения концентраций	Чрезмерная сложность для стандартных одномерных задач, высокая вычислительная нагрузка	Исследование неравномерности потока, распределителей, масштабирование
Python (SciPy, FiPy, Pyomo, интеграция с Cantera и др.)	Открытость, гибкость, интеграция с инструментами машинного обучения и оптимизации, удобство автоматизации	Необходимость самостоятельной реализации модели и контроля численной устойчивости	Исследовательские платформы, суррогатные модели, цифровые двойники

Сопоставление равновесных, кинетических и вычислительных подходов показывает, что задача моделирования адсорбции в неподвижном слое не сводится к выбору одной «лучшей» модели. Напротив, в зависимости от уровня рассматриваемой задачи требуется различная степень физической детализации и различный уровень вычислительной сложности. Равновесные модели определяют предельные возможности сорбента, кинетические подмодели задают скорость реализации этих возможностей, а программные инструменты обеспечивают практическую реализацию расчетов и оптимизационных процедур. Именно согласованность этих трех компонентов во многом определяет надежность прогноза кривых проскока, чистоты продукта, степени извлечения и энергопотребления процесса.

[5] PDE — partial differential equations (уравнения в частных производных);
ODE — ordinary differential equations (обыкновенные дифференциальные уравнения);
DAE — differential-algebraic equations (дифференциально-алгебраические уравнения).

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИЗАЙН АДСОРБЕНТОВ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Традиционный подход к разработке адсорбентов основан на синтезе материалов с последующим тестированием их свойств, однако экспоненциальный рост числа возможных структур делает экспериментальный перебор практически невозможным. *Обратное проектирование* (inverse design) представляет альтернативную парадигму: исходя из требуемых адсорбционных характеристик, алгоритм предлагает оптимальную структуру материала, что включает формирование обширных баз данных, выявление количественных соотношений «структура - свойство» и генерацию новых структур с целевой функциональностью [60].

Основой для компьютерного дизайна служат систематизированные базы данных пористых материалов. Специализированные базы CoRE MOF (Computation-Ready Experimental MOF) включают десятки тысяч экспериментальных структур металл-органических каркасов, а базы гипотетических структур содержат сотни тысяч вычислительно сгенерированных материалов [61]. Ученые [62] продемонстрировали возможности высокопроизводительного скрининга, сгенерировав более 137 000 гипотетических MOF-структур и рассчитав их адсорбционные свойства методом GCMC, что позволило установить корреляции между геометрическими характеристиками и адсорбционной емкостью, а также идентифицировать структуры, превосходящие известные материалы.

Количественное описание связи между структурой адсорбента и его функциональностью требует выбора информативных характеристик, которые подразделяются на геометрические (удельная поверхность, свободный объем пор, распределение пор по размерам), химические (типы функциональных групп, плотность открытых металлических центров) и энергетические (теплота адсорбции, энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент). Программные пакеты Zeo^{++} и PoreBlazer обеспечивают эффективное вычисление геометрических параметров для больших массивов структур [63]. Авторы [64] установили, что для адсорбции метана при низких давлениях определяющим фактором является теплота адсорбции, тогда как при высоких давлениях -свободный объем пор, причем рабочая емкость максимальна при промежуточных значениях теплоты адсорбции, что соответствует принципу Сабатье и позволяет формулировать стратегии целенаправленной оптимизации.

Методы машинного обучения позволяют строить суррогатные модели, заменяющие ресурсоемкие молекулярные расчеты. Градиентный бустинг и случайные леса на основе геометрических и химических дескрипторов обеспечивают точность предсказания адсорбционной емкости с коэффициентом детерминации $R^2 > 0,9$ при ускорении в 10^4-10^6 раз относительно прямого моделирования [65]. Графовые нейронные сети представляют кристаллическую структуру как граф, где узлы соответствуют атомам, а ребра - химическим связям или пространственной близости, и архитектура CGCNN (Crystal Graph Convolutional Neural Network) успешно применяется для предсказания адсорбционных свойств без необходимости ручного конструирования дескрипторов [66].

Переход от скрининга существующих структур к истинному генеративному дизайну осуществляется с помощью глубокого обучения. Вариационные автоэнкодеры обучаются на базе известных структур, формируя непрерывное латентное пространство, в котором близкие точки соответствуют похожим материалам, а навигация в этом пространстве позволяет генерировать новые, ранее не синтезированные структуры с заданными свойствами [67]. Исследователи [68] применили условную генерацию для создания MOF-структур с целевой селективностью CO_2/N_2, получив кандидаты, превосходящие материалы из обучающей выборки, что демонстрирует способность генеративных моделей выходить за пределы известного химического пространства.

Критическим этапом является экспериментальная валидация компьютерных предсказаний. Авторы [69] реализовали полный цикл «вычисления → синтез → измерения» для адсорбентов CO_2: из 90 000 виртуально просканированных MOF были отобраны 8 наиболее перспективных, 5 из которых успешно синтезированы с подтверждением предсказанной емкости.

Современная тенденция направлена на создание автономных лабораторий, где робототехнические платформы автоматически синтезируют и тестируют материалы, предложенные алгоритмом, а результаты измерений используются для дообучения модели в рамках активного обучения. Несмотря на значительный прогресс, компьютерный дизайн адсорбентов сталкивается с ограничениями синтетической доступности предсказанных структур, необходимостью учета стабильности материалов и сложностью моделирования многокомпонентных смесей, что определяет перспективные направления развития данной области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование адсорбции в адсорберах с неподвижным слоем представляет собой многомасштабную задачу, в которой равновесие, кинетика, перенос импульса и энергии, а также циклическая динамика процесса тесно взаимосвязаны (рис. 4).



Рис. 4. Карта выбора модели адсорбции в зависимости от исследовательской задачи. Т ипичные примеры методов на каждом уровне

Простые равновесные и кинетические модели сохраняют практическую ценность на этапах первичного анализа и скрининга, однако их применимость ограничена при описании многокомпонентных, влажных и неизотермических систем. Для таких случаев необходимы модели, учитывающие конкурентную адсорбцию, тепловые фронты, кинетические ограничения и специфику циклической регенерации.

Кривые проскока занимают центральное место в параметризации и валидации моделей, поскольку интегрально отражают вклад равновесия, кинетики и гидродинамики. В то же время надежная идентификация параметров требует совместного анализа статических, динамических и термических данных с учетом корреляции параметров и неопределенности измерений.

Существенным трендом последних лет является сближение субстратного и процессного подходов. Молекулярное моделирование, GCMC-расчеты, высокопроизводительный скрининг адсорбентов и методы машинного обучения все активнее интегрируются с инженерными моделями проскоковых и циклических процессов. Параллельно развиваются методы компьютерного дизайна адсорбентов с заданными свойствами, основанные на обратном проектировании: обширные базы данных пористых материалов, включающие сотни тысяч экспериментальных и гипотетических структур, позволяют выявлять количественные соотношения «структура - свойство» с помощью суррогатных моделей машинного обучения, а генеративные нейронные сети способны предлагать новые структуры с целевой адсорбционной емкостью и селективностью, выходя за пределы известного химического пространства. Интеграция таких инструментов с моделями динамики слоя открывает возможность совместной оптимизации свойств адсорбента и конфигурации процесса уже на стадии виртуального проектирования.

Дальнейшее развитие области, по-видимому, будет связано с гибридными моделями, цифровыми двойниками и замкнутыми циклами «вычисления - синтез - измерения», в которых робототехнические платформы автоматически тестируют материалы, предложенные алгоритмом, а результаты измерений используются для дообучения моделей в режиме активного обучения. Именно такой комплексный подход способен обеспечить более надежное проектирование адсорбционных систем для задач глубокой очистки газов, улавливания CO_2 и энергоэффективного разделения многокомпонентных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amran N. N., Shariff A. M., Lau K. K.* Nitrogen physical adsorption and adsorption equilibrium for natural gas dehydration on zeolite 3A and 4A // 2011 National Postgraduate Conference. : IEEE, 2011. С. 1-5
2. Zhukova, E. V. Adsorption Processes and Apparatus in Chemical Technology / E. V. Zhukova, A. I. Rodionov. - Moscow: Khimiya, 1983. - 256 p.
3. *Keltsev, N. V. Fundamentals of Adsorption Technology / N. V. Keltsev. - 2nd ed. - Moscow : Khimiya, 1984. - 592 p.*
4. *Petryk, M. R., Khimich, A., Petryk, M. M., Fraissard*, J. Experimental and Computer Simulation Studies of Dehydration on Microporous Adsorbent of Natural Gas Used as Motor Fuel. Fuel 2019, 239, 1324–1330. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.134
5. *Gholami M., Talaie M. R., Roodpeyma S.* Mathematical modeling of gas dehydration using adsorption process // Chemical Engineering Science. 2010. Т. 65. № 22. С. 5942-5949
6. *Dinca, C., Slavu, N., Badea, A., Slavu, N.; Badea,* A. CO_2 Adsorption Process Simulation in ASPEN Hysys. In 2017 International Conference on ENERGY and ENVIRONMENT (CIEM); IEEE, 2017; pp 505–509. doi.org/10.1109/ciem.2017.8120808
7. *Anselmi, H., Mirgaux, O., Bounaceur, R., Patisson, F.* Simulation of Post-Combustion CO_2 Capture, a Comparison among Absorption, Adsorption and Membranes. Chemical Engineering & Technology 2019, 42 (4), 797–804. doi.org/10.1002/ceat.201800667
8. *Qazvini O. T., Fatemi S.* Modeling and simulation pressure-temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study // Separation and Purification Technology. 2015. Т. 139. С. 88-103
9. *Alruwaished, M. Kh. Kh. A two-module complex for investigating the process of hydrogen production via adsorption from the products of natural gas steam reforming / M. Kh. Kh. Alruwaished, B. S. Dmitrievsky, A. A. Terekhova [et al.] // Transactions of Tambov State Technical University. 2021. – Vol. 27, No. 4. – pp. 528–535. – ISSN 0136-5835. – DOI 10.17277/vestnik.2021.04.pp.528-535.*
10. *Belgacem B., Chlendi M., Bagane M.* Modeling the Adsorption Step during Hydrogen Purification in Gas Treatment Application // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2014. Т. 12. № 2. С. 705-716
11. *Huang WQ, Cai DF, Bai J, Shi L.* Numerical Simulation of Gasoline Vapor Adsorption. Advanced Materials Research. 2012;518-523:2608-2611. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.518-523.2608
12. *Berg F, Pasel C, Luckas M, Eckardt T, Bathen D.* Adsorption of Cyclic Hydrocarbons on Silica Alumina Gels in Natural Gas Processing. Chemie Ingenieur Technik. 2017;89 (7):935-943. doi:10.1002/cite.201600183
13. *Silva J. A. C., Rodrigues A. E.* Separation of n/iso-paraffins mixtures by pressure swing adsorption // Separation and Purification Technology. 1998. Т. 13. № 3. С. 195-208
14. *Marcinek A, Möller A, Guderian J, Bathen D.* Dynamic simulation of high-purity twin-bed N_2-PSA plants. Adsorption. 2021; 27(8):1149-1173. doi:10.1007/s10450-021-00320-0
15. *Sadeghzadeh Ahari J, Pakseresht S, Mahdyarfar M*, et al. Predictive Dynamic Model of Air Separation by Pressure Swing Adsorption. Chemical Engineering & Technology. 2006;29(1):50-58. doi:10.1002/ceat.200500226
16. *Deschamps T., Kanniche M., Grandjean L., Authier O.,* Modeling of Vacuum Temperature Swing Adsorption for Direct Air Capture Using Aspen Adsorption / Clean Technologies. - 2022. - Vol. 4, No. 2. - P. 258-275. - DOI 10.3390/cleantechnol4020015
17. *LeVan, M. D.* Adsorption and Ion Exchange / M. D. LeVan, G. Carta // Perry's Chemical Engineers' Handbook. - 8th ed. - New York : McGraw-Hill, 2008. - Section 16.
18. *Gregg, S. Adsorption, Surface Area and Porosity : Translated from English / S. Gregg, K. Sing. - Moscow : Mir, 1984. - 310 p.*
19. *Fenelonov, V. B.* Introduction to the Physical Chemistry of the Formation of the Supramolecular Structure of Adsorbents and Catalysts / V. B. Fenelonov; ed. by V. N. Parmon; Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, Boreskov Institute of Catalysis. — 2nd ed., rev. and exp. — Novosibirsk: Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2004. — 440 p.
20. *Ruthven D. M., Rojo J. C.* A simple model for a non-isothermal adsorption column // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1990. Т. 68. № 5. С. 795-798
21. *Filippov L. K.* Modelling of adsorption separation of gas mixtures with allowance made for the thermal effects accompanying adsorption // Gas Separation & Purification. 1988. Т. 2. № 3. С. 144-150
22. *Choi P. S. K., Fan L. T., Hsu H. H.* Modeling and Simulation of an Adiabatic Adsorber // Separation Science. 1975. Т. 10. № 6. С. 701-721
23. *Rezaei F, Subramanian S, Kalyanaraman J, Lively RP, Kawajiri Y, Realff MJ.* Modeling of rapid temperature swing adsorption using hollow fiber sorbents. Chemical Engineering Science. 2014;113:62-76. doi:10.1016/j.ces.2014.04.002
24. S*tavropoulos G. G.* A generalized Langmuirian approach in adsorption kinetic modeling // Desalination and Water Treatment. 2014. Т. 52. № 40-42. С. 7654-7659
25. *Petrescu, S.* Mathematical modeling of gas drying by adsorption / S. Petrescu, M. S. Secula // Environmental Engineering and Management Journal. - 2008. - Vol. 7, No. 3. - P. 179-191. - DOI 10.30638/eemj.2008.043
26. *Li Z., Peng C.* Computer Simulation Study of the Adsorption/Separation Process of CO_2/CH_4 Mixture on Natural Zeolites // 2009 International Conference on Energy and Environment Technology. : IEEE, 2009. С. 28-31
27. *Tolmachev A. M., Trubnikov O. I.* Molecular models for vapor adsorption on microporous adsorbents // Carbon. 2002. Т. 40. № 9. С. 1401-1407
28. *Vermesse J., Levesque D.* Simulations of adsorption on microporous interfaces // Molecular Physics. 1992. Т. 77. № 5. С. 837-844
29. *Yuan J, Liu X, Li X, Yu J.* Computer simulations for the adsorption and separation of $CH_4/H_2/CO_2/N_2$ gases by hybrid ultramicroporous materials. Materials Today Communications. 2021;26:101987. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101987
30. *Fraccarollo A, Canti L, Marchese L, Cossi M.* Accurate Evaluation of the Dispersion Energy in the Simulation of Gas Adsorption into Porous Zeolites. Journal of Chemical Theory and Computation. 2017;13(4):1756-1768. doi:10.1021/acs.jctc.6b01021

31. *Kong L., Adidharma H. A* generalized van der Waals model for light gas adsorption prediction in IRMOFs // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019. Т. 21. № 17. С. 8906-8914
32. *Leperi KT, Chung YG, You F, Snurr RQ.* Development of a General Evaluation Metric for Rapid Screening of Adsorbent Materials for Postcombustion CO_2 Capture. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019;7(13):11529-11539. doi:10.1021/acssuschemeng.9b01418
33. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // Journal of the American Chemical Society. 1938. Т. 60. № 2. С. 309-319
34. *Dubinin M. M.* Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // Pure and Applied Chemistry. 1989. Т. 61. № 11. С. 1841-1843
35. *Myers, A. L.* Thermodynamics of mixed-gas adsorption / A. L. Myers, J. M. Prausnitz // AIChE Journal. - 1965. - Vol. 11, № 1. - P. 121-127
36. *Walton, K. S.* Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks / K. S. Walton, R. Q. Snurr // Journal of the American Chemical Society. — 2007. - Vol. 129, № 27. - P. 8552-8556
37. *Sips, R.* On the structure of a catalyst surface / R. Sips // The Journal of Chemical Physics. - 1948. - Vol. 16, № 5. - P. 490-495
38. *Toth, J.* State equations of the solid-gas interface layers / J. Toth // Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae. - 1971. - Vol. 69. - P. 311-328
39. *Van Assche T. R. C., Baron G. V., Denayer J. F. M.* Molecular separations with breathing metal-organic frameworks: modelling packed bed adsorbers // Dalton Transactions. 2016. Т. 45. № 10. С. 4416-4430
40. *Burrichter B, Pasel C, Luckas M, Bathen D.* Parameter study on the adsorptive drying of isopropanol in a fixed bed adsorber. Separation and Purification Technology. 2014;132:736-743. doi:10.1016/j.seppur.2014.06.030
41. *Revilla-López G., López N.* A unified study for water adsorption on metals: meaningful models from structural motifs // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Т. 16. № 35. С. 18933-18940
42. *Liu X. J., Wang D. L.* Modeling of Gas Adsorption Process of a Single Pellet // Advanced Materials Research. 2011. Т. 374-377. С. 1201-1206
43. *Dobruskin V. Kh.* Physical Adsorption of a Multicomponent Mixture in Micropores // Langmuir. 1996. Т. 12. № 4. С. 987-993
44. Goyal P., Purdue M. J., Farooq S. Adsorption and diffusion of moisture and wet flue gas on silica gel // Chemical Engineering Science. 2020. Т. 227. С. 115890
45. *Gholami M., Talaie M. R., Aghamiri S. F.* The development of a new LDF mass transfer correlation for adsorption in fixed beds // Adsorption. 2015. Т. 22. № 2. С. 195-203
46. *R. Lin, J. Liu, Y. Nan [et al.]* Kinetics of water vapor adsorption on single-layer molecular sieve 3A: Experiments and modeling / Industrial and Engineering Chemistry Research. - 2014. - Vol. 53, No. 41. - P. 16015-16024. - DOI 10.1021/ie5024645
47. *Gholami M., Talaie M. R.* Investigation of Simplifying Assumptions in Mathematical Modeling of Natural Gas Dehydration Using Adsorption Process and Introduction of a New Accurate LDF Model // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009. Т. 49. № 2. С. 838-846
48. *Farooq, S.* Heat effects in adsorption column dynamics. 1. Comparison of one- and two-dimensional models / S. Farooq, D. M. Ruthven // Industrial & Engineering Chemistry Research. - 1990. - Vol. 29, № 6. - P. 1076-1084
49. *Raghavan, N. S.* Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation / N. S. Raghavan, D. M. Ruthven // AIChE Journal. - 1983. - Vol. 29, № 6. - P. 922-925
50. *Basumatary R, Dutta P, Prasad M, Srinivasan K.* Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system. Carbon. 2005;43(3):541-549. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.016
51. *Cheng D., Peters E. A. J. F. (Frank), Kuipers J. A. M. (Hans)*. Performance study of heat and mass transfer in an adsorption process by numerical simulation // Chemical Engineering Science. 2017. Т. 160. С. 335-345
52. *Rendra Panca Anugraha, Renanto, Rifky Arya Maulana, Rasyid Dito Kusumo* Cost And Product Optimization of Upgrading Light Naphtha Using Pressure Swing Adsorption Method by Aspen Adsorption Simulation / Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. - 2022. - Vol. 100, No. 2. - P. 198-210. - DOI 10.37934/arfmts.100.2.198210
53. *Charoensuppanimit P.* Modeling the temperature dependence of supercritical gas adsorption on activated carbons, coals and shales // International Journal of Coal Geology. 2015. Т. 138. С. 113-126
54. *Bárcia P. S., Silva J. A. C., Rodrigues A. E.* Adsorption Dynamics of C_5−C_6 Isomerate Fractions in Zeolite Beta for the Octane Improvement of Gasoline // Energy & Fuels. 2010. Т. 24. № 3. С. 1931-1940
55. *Hefti M, Joss L, Marx D, Mazzotti M.* An Experimental and Modeling Study of the Adsorption Equilibrium and Dynamics of Water Vapor on Activated Carbon. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015;54(48):12165-12176. doi:10.1021/acs.iecr.5b03445
56. *Hefti M., Mazzotti M.* Modeling water vapor adsorption/desorption cycles // Adsorption. 2013. Т. 20. № 2-3. С. 359-371
57. *Ku C. C., Huntington R. L., Reid L. S.* Selective Adsorption of Hydrocarbon and Water Vapor on Alumina at Atmospheric Pressure // Transactions of the AIME. 1944. Т. 155. № 01. С. 253-265
58. *Mahdi AH, Ahmed SMR, Salih SS, Ayuob HS.* Simulation study of two units of pressure swing adsorption for producing oxygen and nitrogen simultaneously. In: AIP Conference Proceedings. Vol 2213. AIP Publishing; 2020:020166. doi:10.1063/5.0000257
59. *Pal S, Hajj MR, Wong WP, Puri IK.* Thermal energy storage in porous materials with adsorption and desorption of moisture. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014;69:285-292. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.023
60. *Sanchez-Lengeling B., Aspuru-Guzik A.* Inverse molecular design using machine learning: Generative models for matter engineering // Science. 2018. Т. 361. № 6400. С. 360-365
61. *Chung YG, Haldoupis E, Bucior BJ, et al.* Advances, Updates, and Analytics for the Computation-Ready, Experimental Metal−Organic Framework Database: CoRE MOF 2019. Journal of Chemical & Engineering Data. 2019;64(12):5985-5998. doi:10.1021/acs.jced.9b00835
62. *Wilmer, C., Leaf, M., Lee, C. et al.* Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. Nature Chem 4, 83-89 (2012). https://doi.org/10.1038/nchem.1192

63. *Willems TF, Rycroft CH, Kazi M, Meza JC, Haranczyk M.* Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials. Microporous and Mesoporous Materials. 2012;149(1):134-141. doi:10.1016/j.micromeso.2011.08.020
64. *Simon CM, Kim J, Gomez-Gualdron DA, et al.* The materials genome in action: identifying the performance limits for methane storage. Energy & Environmental Science. 2015;8(4):1190-1199. doi:10.1039/c4ee03515a
65. *Fanourgakis GS, Gkagkas K, Tylianakis E, Froudakis GE.* A Universal Machine Learning Algorithm for Large-Scale Screening of Materials. Journal of the American Chemical Society. 2020;142(8):3814-3822. doi:10.1021/jacs.9b11084
66. *Xie T., Grossman J. C.* Crystal Graph Convolutional Neural Networks for an Accurate and Interpretable Prediction of Material Properties // Physical Review Letters. 2018. T. 120. № 14
67. *Kim S, Noh J, Gu GH, Aspuru-Guzik A, Jung Y.* Generative Adversarial Networks for Crystal Structure Prediction. ACS Central Science. 2020;6(8):1412-1420. doi:10.1021/acscentsci.0c00426
68. *Yao Z, Sánchez-Lengeling B, Bobbitt NS, et al.* Inverse design of nanoporous crystalline reticular materials with deep generative models. Nature Machine Intelligence. 2021;3(1):76-86. doi:10.1038/s42256-020-00271-1
69. *Boyd PG, Chidambaram A, García-Díez E, et al.* Data-driven design of metal–organic frameworks for wet flue gas CO2 capture. Nature. 2019;576(7786):253-256. doi:10.1038/s41586-019-1798-7

MATHEMATICAL METHODS OF MODELING THE ADSORPTION PROCESS

© 2026 P.K. Kalashnikov, E.B. Gafarova, D.N. Zhedyaevskiy,
V.V. Yuzhanin, I.V. Samarin, R.L. Barashkin

National University of Oil and Gas «Gubkin University», Moscow, Russia

Adsorption processes in fixed-bed apparatus occupy a central place in modern technologies for the separation, purification, and drying of gas and liquid streams, finding wide application in the chemical, petrochemical, gas processing, and environmental industries. The development of adequate mathematical models of such processes requires a multiscale approach, combining the description of adsorption equilibrium, intraparticle mass transfer, bed hydrodynamics, thermal effects, and the cyclic dynamics of the unit. This review systematizes modern models of adsorption in fixed beds – from empirical isotherms to detailed transient models of PSA, TSA, PTSA, and VTSA cycles. The Langmuir, Freundlich, Toth, Sips isotherms, the two-center Langmuir model, and their temperature dependencies are considered; methods for describing multicomponent equilibrium, including the extended Langmuir model and IAST; kinetic models based on the LDF approximation, pore, surface, and micropore diffusion. Special attention is paid to the equations of one-dimensional and multidimensional layer models, heat exchange between phases, pressure drop, adsorption-desorption hysteresis, and features of describing breakthrough curves. The capabilities of software packages Aspen Adsorption, COMSOL Multiphysics, gPROMS, and Python, as well as methods of parametric identification and uncertainty analysis, are analyzed. The transition from GCMC to engineering process models has been considered, as well as modern approaches to the computer-aided design of adsorbents with specified properties: high-throughput screening based on extensive databases of porous materials, construction of surrogate machine learning models for predicting adsorption characteristics, and generative neural networks capable of proposing new structures with targeted capacity and selectivity. Criteria for model selection, their limitations, and development prospects associated with hybrid approaches combining physical models and machine learning, as well as the integration of molecular and process-level modeling for the joint optimization of adsorbent properties and process configuration, have been formulated.
Keywords: adsorption; fixed bed; breakthrough curves; PSA; TSA; PTSA, VTSA; adsorption isotherms; IAST; LDF; Aspen Adsorption; molecular modeling; digital twin.

DOI: 10.37313/1990-5378-2026-28-5-160-178
EDN: SNUMGM

Pavel Kalashnikov, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Vice-Rector for Research. E-mail: kpk@gubkin.pro
Eliza Gafarova, Ph.D. in Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing Equipment. E-mail: gafarova.e@gubkin.ru
Dmitry Zhedyaevsky, Ph.D. in Engineering, Associate Professor at the Department of Oil and Gas Processing Equipment. E-mail: jedyaevsky.d@gubkin.ru
Viktor Yuzhanin, Ph.D. in Engineering, Associate Professor at the Department of Technological Process Automation. E-mail: yuzhanin.v@gubkin.ru
Ilya Samarin, D.Sc. in Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Technological Process Automation. E-mail: ivs@gubkin.ru
Roman Barashkin, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Deputy Head of the Department of Technological Process Automation for Research. E-mail: barashkin.r@gubkin.ru