

# 单床方法模拟十床变压吸附提氢

卜令兵

(四川天一科技股份有限公司, 四川 成都 610225)

**摘要:**采用单床方法模拟了 10 床 5 组分变压吸附提  $H_2$ , 考察了吸附剂配比和均压次数的影响。结果显示, 在计算条件下,  $H_2$  摩尔分数 99.955%, CO 含量 0.26 mmol/kmol, 氢气回收率 90%, 与工业数据吻合; 从吸附结束到顺放结束, 负载曲线峰面动态移动,  $N_2$  和 CO 负载曲线有“驼峰”形成; 逆放和冲洗 2 个步骤解吸的杂质质量最多, 再生结束后  $CH_4$  残余 3.29%, 残余比例最小; 随着分子筛比例的增加,  $H_2$  纯度增加, CO 含量降低, 进入分子筛层  $CO_2$  量增加, 分子筛比例 70% 较为合适; 均压次数从 2 次增加至 5 次,  $H_2$  回收率从 83.6% 增加至 90%, 原料气处理能力从 1.4 mol/s 减小至 0.999 mol/s。

**关键词:** 变压吸附; 吸附; 解吸; 氢; 模拟

中图分类号: TE645

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0215-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.050

## Single bed simulation of ten-bed PSA in purification of hydrogen

BU Ling-bing

(Sichuan Tianyi Science and Technology Co., Ltd., Chengdu 610225, China)

**Abstract:** A single bed method with non-isothermal model is used to simulate the purification of hydrogen from five-component mixture by ten-bed pressure swing adsorption (PSA) facility. The effects of the ratio of adsorbents and the frequency of equal pressure on adsorption properties are studied. The results show that  $H_2$  purity reaches 99.955 mol% with a CO content of 0.26 mmol/kmol and the  $H_2$  recovery rate is 90% under the conditions of calculation, which are consistent with industrial data. The loading curve peak surface has been moving dynamically from the end of adsorption to the end of path-wise pressure release (PP), and the loading curves of both  $N_2$  and CO form “hump” shape. The discharge (D) step and PP2 step release the most impurities and the residual amount of methane is 3.29% at the regeneration end, which is the least residual amount. With the increasing ratio of molecular sieve,  $H_2$  purity increases, CO content decreases, the amount of  $CO_2$  entering molecular sieve layer increases. The optimum ratio of molecular sieve is 70%. The  $H_2$  recovery rate increases from 83.6% to 90% and the capacity of handling feed gases decreases from 1.4 mol·s<sup>-1</sup> to 0.999 mol·s<sup>-1</sup> when the frequency of equal pressure increases from 2 to 5.

**Key words:** pressure swing adsorption; adsorption; desorption; hydrogen; simulation

变压吸附 (pressure swing adsorption, PSA) 是一种利用不同气体在吸附剂上吸附性能的差异实现气体分离与净化的技术, 该技术在 20 世纪 60 年代实现工业化以来得到迅速的发展, 已经广泛应用于冶金、化工、环保、能源等各种工业领域, 并从最初工艺过程的补充工序逐步转变为主流程中的重要单元。随着变压吸附技术的不断发展, 人们对变压吸附的认识和研究也在不断深入, 从研究吸附剂的热力学、动力学到研究吸附过程、循环工艺优化<sup>[1-3]</sup>; 从研究具体工艺步骤的改进到研究装置整体的安全评价<sup>[4-5]</sup>; 从实验研究到模拟研究<sup>[6-7]</sup>; 只是以往对变压吸附提  $H_2$  过程的模拟研究大都集中在 4 床及以下的实验室条件。变压吸附的过程模拟有严格多床模拟方法和单床模拟多床方法 2 种, 在前期的工作

中, 笔者利用严格多床方法模拟了 5 床变压吸附提  $H_2$  过程床层内气相各组分在工艺过程中的变化规律<sup>[8]</sup>, 由于采用严格多床方法进行模拟计算时需要对工艺中每个吸附床进行同时计算, 计算量非常大, 大型多床多步均压工艺过程的计算非常困难, 采用单床模拟多床的方法只需要对一个吸附床即计算吸附床进行严格的方程计算, 从而大幅减少计算量, 简化计算过程。Ribeiro 等<sup>[9]</sup>在模拟四床九步复合床层变压吸附提  $H_2$  过程时, 比较了采用严格的多床模拟的方法和单床模拟多床的方法, 结果发现两者得到的氢气纯度和收率近乎一致, 杨彦刚<sup>[10]</sup>在模拟优化合成气净化时证明了采用单床模拟多床的方法是可靠的。本文中采用单床模拟多床方法研究 10 床 5 均 5 组分复合床变压吸附提  $H_2$  过程, 通过对计

收稿日期: 2017-09-28; 修回日期: 2018-01-29

作者简介: 卜令兵 (1978-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为变压吸附气体分离与净化, 通讯联系人, blb\_ustb@qq.com。

算结果和工业装置运行数据对比分析证明计算结果的准确性,同时对循环过程中吸附床层杂质负载量的变化过程进行了分析,并对影响变压吸附提 H<sub>2</sub> 性能的重要参数进行了研究,为工业装置的设计优化提供重要的理论数据。

## 1 模型建立及求解

### 1.1 数学模型

变压吸附提氢过程的数学模拟采用非等温动力学模型,该模型有如下假设<sup>[9]</sup>:所有气体遵从理想气体性质;忽略床层的径向扩散;忽略床层与壁面及环境的热量交换。采用以上假设后的数学模型由质量平衡方程(1)、吸附动力学方程(2)、动量平衡方程(3)、吸附平衡方程(4)、气相热量平衡方程(5)和固相热量平衡方程(6)构成。

$\partial(v_g c_i)/\partial z + \partial c_i/\partial t + [(1 - \varepsilon_b)/\varepsilon_b](\partial q_i/\partial t) = 0$  (1)  
式中, $v_g$  为气体表观速度; $c_i$  为气相组分浓度; $\varepsilon_b$  为空隙率; $q_i$  为  $i$  组分吸附量; $z$  为轴向坐标; $t$  为时间。

$$\partial q_i/\partial t = k_i(q_i^* - q_i) \quad (2)$$

式中, $q_i^*$  为  $i$  组分平衡吸附量; $k_i$  为  $i$  组分传质系数。

$$\partial P/\partial z = - \left( \left[ 1.5 \times 10^{-3} (1 - \varepsilon_b)^2 \right] / (2r_p \psi)^2 \varepsilon_b^3 \right) \mu v_g + 1.75 \times 10^{-3} M \rho_g \left[ (1 - \varepsilon_b) / 2r_p \psi \varepsilon_b^3 \right] v_g^2 \quad (3)$$

式中, $P$  为压力; $\mu$  为黏度; $M$  为气体摩尔质量; $\rho_g$  为气体密度; $r_p$  为吸附剂颗粒半径; $\psi$  为颗粒形状

因子。

$$q_i^* = \left[ (IP_{1i} - IP_{2i} T_s) IP_{3i} e^{IP_{4i}/T_s P_i} \right] / \left[ 1 + \sum_k (IP_{3k} e^{IP_{4k}/T_s P_k}) \right] \quad (4)$$

式中, $IP_{1i} \sim IP_{4i}$  为模型系数; $T_s$  为固相温度; $P_i$  为  $i$  组分的分压力。

$$-k_g(\partial^2 T_g/\partial z^2) + C_{vg} v_g \rho_g (\partial T_g/\partial z) + \varepsilon_b C_{vg} \rho_g (\partial T_g/\partial t) + P(\partial v_g/\partial z) + HTC_{ap}(T_g - T_s) = 0 \quad (5)$$

式中, $T_g$  为气相温度; $C_{vg}$  为气相定容热容; $HTC_{ap}$  为气固相传热系数。

$$-k_s(\partial^2 T_s/\partial z^2) + \rho_s C_{ps}(\partial T_s/\partial t) + \rho_s \sum_{i=1}^n (C_{pai} w_i)(\partial T_s/\partial t) + \rho_s \sum_{i=1}^n [\Delta H_i(\partial w_i/\partial t)] - HTC_{ap}(T_g - T_s) = 0 \quad (6)$$

式中, $\rho_s$  为吸附床密度; $C_{ps}$  为吸附剂定压热容; $C_{pai}$  为组分  $i$  气体等压热容; $w_i$  为固相吸附  $i$  组分气体量; $\Delta H_i$  为  $i$  组分的吸附热。

### 1.2 物理模型

单床模拟多床方法 10 床 5 均压变压吸附提 H<sub>2</sub> 过程中,计算吸附床依次经历吸附(A)、一均降(1ED)、二均降(2ED)、三均降(3ED)、四均降(4ED)、五均降(5ED)、顺放一(PP1)、顺放二(PP2)、逆放(D)、冲洗二(P2)、冲洗一(P1)、五均升(5ER)、四均升(4ER)、三均升(3ER)、二均升(2ER)、一均升(1ER)和终升(FR)共 17 个步骤,每个循环 850 s,计算吸附床与其他 9 个吸附床的耦合过程用虚拟吸附床实现。

(上接第 214 页)

## 3 结论

提出了一种基于 AAVM 折衷二元蒸馏塔稳态设计与动态控制的方法。当进料位置变化时,由于能够预测精馏段与提馏段之间相互作用的变化程度,该方法可以提示进料位置的移动方向以改善系统动态控制的性能。以分离乙醇/丁醇以及丙烷/异丁烷二元混合物的蒸馏塔为对象,结果表明,这种方法既能够实现一般二元蒸馏塔稳态设计与动态控制的有效平衡,又可以降低优化搜索的复杂性与计算强度。

### 参考文献

[1] Luyben M L, Floudas C A. Analyzing the interaction of design and control— I. A multi-objective framework and application to binary distillation synthesis[J]. Computers & Chemical Engineering, 1994, 18(10): 933-969.

[2] Perkins J D, Walsh S P K. Optimization as a tool for design/control integration[J]. Computers & Chemical Engineering, 1996, 20(4): 315-323.

[3] Sakizlis V, Perkins J D, Pistikopoulos E N. Recent advances in optimization-based simultaneous process and control design [J]. Computers & Chemical Engineering, 2004, 28(10): 2069-2086.

[4] Biegler L T, Cervantes A M, Wächter A. Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 57(4): 575-593.

[5] Yuan Y, Huang K, Chen H, et al. Configuring effectively double temperature difference control schemes for distillation columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(32): 9143-9155.

[6] Luyben W L. Distillation design and control using Aspen<sup>TM</sup> simulation[M]. John Wiley & Sons, 2013.

[7] Cantrell J G, Elliott T R, Luyben W L. Effect of feed characteristics on the controllability of binary distillation columns[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(9): 3027-3036.

[8] Finco M V, Luyben W L, Pollock R E. Control of distillation columns with low relative volatilities[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(1): 75-83. ■

### 1.3 参数设计及计算

吸附床采用活性炭(AC)和5A分子筛(5A)复合吸附床,活性炭装在吸附床的下部,分子筛装在吸附床的上部,吸附床和吸附剂的计算参数如表1所示,为了与工业装置运行结果相比较,吸附剂的密度按照大型工业装置的装填密度设置,吸附床的高度按照工业装置的高度设置,吸附床的总高度为5 m。计算原料气的组成为 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2)/V(\text{CH}_4)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2) = 70/14/3/5/8$ ;沿吸附床轴向将计算区域划分为100个节点,偏微分方程采用一阶上风差分法(UDS1)离散;原料气温度为298.15 K,解吸气压力为0.125 MPa,顺放压差为0.28 MPa,计算时间步长2 s。

表1 吸附床和吸附剂物性参数

参数	数值	
	AC	5A
吸附床直径( $D$ )/m	0.1	0.1
空隙率( $\varepsilon_b$ )	0.35	0.35
装填密度( $\rho_b$ )/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	670	750
颗粒半径( $r_p$ )/m	0.00105	0.001
颗粒形状因子( $\psi$ )	0.83	1
吸附剂比热( $C_{ps}$ )/( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	0.89	0.921

## 2 结果与讨论

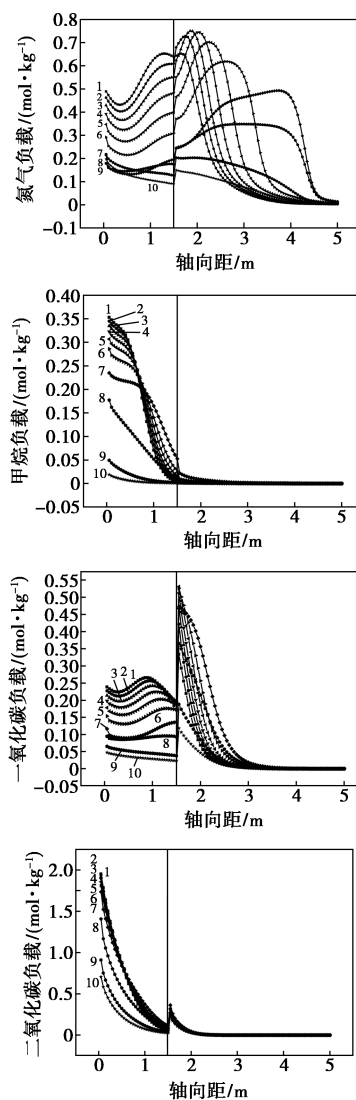
### 2.1 计算结果的验证

本文中计算原料气条件与工艺条件按照工业装置的数据进行设置,通过计算结果与工业装置运行数据的对比验证模型计算的准确性。在模拟计算时通过调整进料量来控制产品 $\text{H}_2$ 的摩尔分数在99.9%以上,产品气中 $\text{CO}$ 小于1 mmol/kmol,计算中控制最后一步均压的阀门参数,使顺放前压力在0.5 MPa左右,以保证冲洗气量。计算稳定后,产品 $\text{H}_2$ 摩尔分数为99.955%, $\text{CO}$ 含量为0.26 mmol/kmol, $\text{H}_2$ 回收率为90%,原料气处理能力为0.999 mol/s,与工业装置的运行数据吻合,说明本文中所采用的数学模型可行,模拟结果可信。

### 2.2 吸附床杂质负载量的变化规律

吸附床杂质负载量可以直观反映出吸附剂吸附和解吸过程及床层内杂质锋面的移动过程。图1为5步均压时4种杂质组分从吸附到冲洗一共10个步骤结束时刻沿吸附床轴向的负载量。由图1可以

看出,吸附结束时 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}$ 的负载曲线在活性炭层形成了明显的“驼峰”,其中 $\text{N}_2$ 的驼峰位置在1.3 m处, $\text{CO}$ 的驼峰位置在0.9 m处,而 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 的负载曲线并未形成“驼峰”,另外, $\text{N}_2$ 在均压降至顺放结束过程中在分子筛层又形成了第二个“驼峰”。“驼峰”是由于多组分竞争吸附形成的,由吸附平衡模型方程(方程4)可知,当弱吸附组分吸附达到平衡以后,强吸附组分还未饱和,继续吸附强吸附组分造成方程中的分母增加,使得弱吸附组分吸附量降低,从吸附剂中解吸,即强吸附组分对弱吸附组分的置换作用,从而在吸附床的饱和区形成强吸附组分置换吸附弱吸附组分的“驼峰”。



1—A末;2—1ED末;3—2ED末;4—3ED末;5—4ED末;  
6—5ED末;7—PP2末;8—D末;9—P2末;10—P1末

图1 吸附床轴向负载量

吸附过程结束以后,在经历5步均压降及顺放过程中,吸附床内的压力逐步降低,吸附床内的杂质

分压也逐步降低,因此处于杂质饱和区域内的吸附剂逐步解吸,解吸的杂质随降压气流前移而进一步吸附,即形成吸附床内杂质负载锋面的动态移动,从图 1 可以看出,床层内杂质负载锋面前移最多的是 N<sub>2</sub>,其次是 CO,而 CO<sub>2</sub> 在顺放过程结束前负载锋面移动不明显。

由图 1 可以看出,在顺放结束时吸附床内的负载锋面达到最前沿,从逆放过程开始向吸附床入口移动,吸附床内的杂质在逆放及冲洗过程逐步解吸,吸附床得到再生。表 2 是杂质在不同再生阶段解吸气量占比。从表 2 可以看出,N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 在逆放过程中负载量变化占整个解吸过程负载量变化的比例分别为 26.1%、54.9%、36.6%、42.5%,即再生初期解吸的先后顺序为 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>,基本符合先入口后出口,先强吸附组分后弱吸附组分的顺序,解吸时弱吸附组分对强吸附组分有冲洗作用。由图 1 可以看出,CH<sub>4</sub> 在吸附床入口接近饱和,而 CO<sub>2</sub> 还未饱和,且 CH<sub>4</sub> 的吸附热更小,更易于解吸,因此,CH<sub>4</sub> 相对于 CO<sub>2</sub> 虽是弱吸附组分,在再生的初期解吸比例大于 CO<sub>2</sub>。表 2 显示,冲洗结束时吸附床内的杂质都有一定的负载量,其中 N<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的残存量最大,CH<sub>4</sub> 的残存量最小,即 CH<sub>4</sub> 解吸得最为彻底,而 CO<sub>2</sub> 的解吸程度最差。

表 2 不同再生阶段的解吸量占比

气体	解吸量与最大吸附量的比值/%		
	D	P2	P1
N <sub>2</sub>	26.1	49.8	24.1
CH <sub>4</sub>	54.9	39.1	6.1
CO	36.6	47.1	16.2
CO <sub>2</sub>	42.5	41.4	16.1

### 2.3 吸附剂配比优化

图 2 是不同吸附剂配比条件下产品气 H<sub>2</sub> 纯度和 CO 含量(计算时 H<sub>2</sub> 回收率相同),图 3 是顺放结束时吸附床的杂质负载量沿轴向的分布。由图 2 可以看出,随着 5A 比例增加,H<sub>2</sub> 纯度增加,CO 含量减少。当 5A 比例为 40%时 H<sub>2</sub> 摩尔分数不足 99.8%,CO 含量达到 11 mmol/kmol,是 5A 比例为 70%时 CO 含量的 42 倍;由图 3 可以看出,在顺放结束时随着 5A 比例减小,N<sub>2</sub> 和 CO 的负载峰面逐渐向吸附床出口移动。因此,增加 5A 的比例可以提高 H<sub>2</sub> 纯度和有效降低产品气中 CO 含量,这主要是由于 N<sub>2</sub> 和 CO 在 5A 上的吸附量大于在 AC 上的吸附量。

CO<sub>2</sub> 在 5A 上难于解吸,在优化吸附剂配比时还要

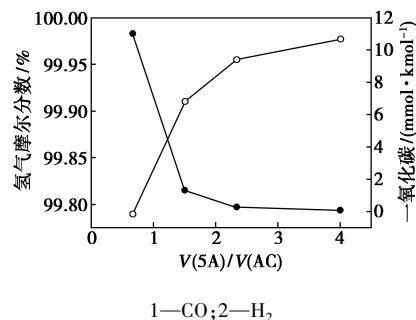
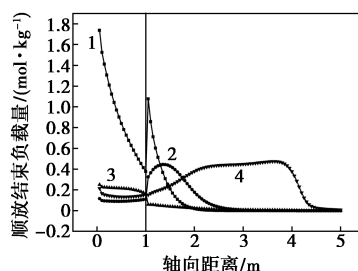
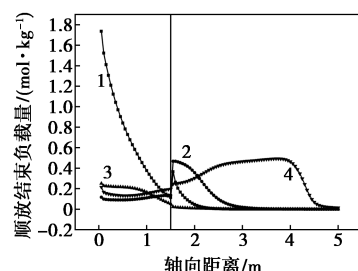


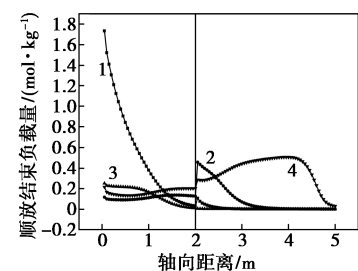
图 2 不同吸附剂配比时的运行结果



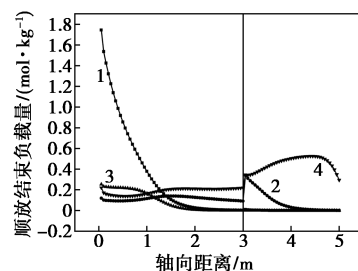
(a) V(5A)/V(AC) = 4/1



(b) V(5A)/V(AC) = 7/3



(c) V(5A)/V(AC) = 3/2



(d) V(5A)/V(AC) = 2/3

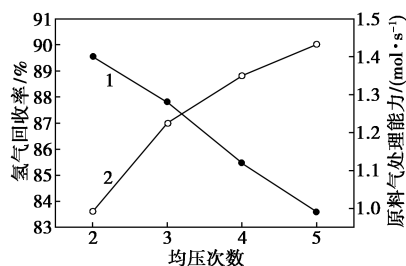
1—CO<sub>2</sub>;2—CO;3—CH<sub>4</sub>;4—N<sub>2</sub>

图 3 顺放结束时刻吸附床负载量沿轴向变化

防止大量  $\text{CO}_2$  进入 5A 床层。由图 3 可以看出,随着 5A 比例增加,进入 5A 床层的  $\text{CO}_2$  量逐渐增加,在 5A 比例为 40% 时几乎无  $\text{CO}_2$  进入 5A 床层,在 5A 比例为 80% 时,有大量  $\text{CO}_2$  进入 5A 床层。本文中计算原料气条件下在 5A 比例为 70% 时,既可以满足较高的  $\text{H}_2$  纯度和较低  $\text{CO}$  含量,又可以满足仅有少量  $\text{CO}_2$  进入 5A 床层的要求,为较优的吸附剂配比。

#### 2.4 均压次数的影响

图 4 是在保持相同  $\text{H}_2$  纯度条件下  $\text{H}_2$  回收率和原料气处理能力随均压次数的变化曲线,由图 4 可以看出,随着均压次数的增加, $\text{H}_2$  回收率增加,而原料气处理能力减小,从 2 次均压增加到 5 次均压, $\text{H}_2$  回收率从 83.6% 增加到 90.0%,并且曲线的斜率逐渐减小,即随着均压次数的增加,每增加一次均压所增加的收率减小,其中,均压次数从 2 次增加到 3 次  $\text{H}_2$  回收率增加 3.4%,而均压次数从 4 次增加到 5 次  $\text{H}_2$  回收率增加 1.2%。吸附床完成吸附后依靠均压步骤回收吸附床内的  $\text{H}_2$ ,均压次数越多,均压完成后的压力越低,回收的  $\text{H}_2$  也越多,然而每多增加一步均压,均压结束后所降低的压力越小,因此随着均压次数的增加,所增加的  $\text{H}_2$  收率数值减小。均压结束后吸附床内的  $\text{H}_2$  一部分通过顺放步骤作为解吸气令其他的吸附床解吸,一部分在逆放过程中作为自身吸附床的解吸气令杂质再生,均压结束后的吸附床压力高低决定了解吸气的多少,而吸附剂的动态吸附容量与解吸气量正相关,因此,随着均压次数的增加,均压结束后压力降低,吸附剂动态吸附容量减少,5 步均压的原料气处理能力仅是 2 步均压的 70.7%。



1—氢气回收率;2—原料气处理能力

图 4 氢气回收率和原料气处理量随均压次数的变化

### 3 结论

(1) 模拟计算条件下, $\text{H}_2$  摩尔分数为 99.955%,

$\text{CO}$  含量为 0.26 mmol/kmol, $\text{H}_2$  回收率为 90%,与工业装置运行数据相吻合。

(2) 从吸附结束到顺放结束, $\text{N}_2$  负载曲线分别在活性炭和分子筛床层形成 2 个“驼峰”, $\text{CO}$  负载曲线仅在活性炭床层形成 1 个“驼峰”,并且在顺向降压过程中负载曲线峰面动态移动。

(3) 在逆放、冲洗二和冲洗—3 个再生步骤中,前 2 个步骤解吸的杂质最多, $\text{CH}_4$  的残余最少。

(4) 随着 5A 比例的增加, $\text{H}_2$  纯度增加, $\text{CO}$  含量降低,进入 5A 的  $\text{CO}_2$  量逐渐增加,5A 比例为 70% 是较优的比例。

(5) 随着均压次数的增加, $\text{H}_2$  回收率逐渐增加,且增加的幅度逐渐减弱;吸附床的原料气处理能力逐渐减小,5 次均压的原料气处理能力仅是 2 次均压的 70.7%。

#### 参考文献

- [1] Nam G M, Jeong B M, Kang S H, *et al.* Equilibrium isotherms of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{H}_2$  on zeolite 5A using a static volumetric method [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(1): 72–75.
- [2] Rosario H H, Lourdes D, Gelacio A A. Adsorption equilibria and kinetics of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  in natural zeolite [J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, (15): 163–173.
- [3] Wankat P C. Feed purge cycles in pressure swing adsorption [J]. *Separation Science and Technology*, 1993, 28 (17/18): 2567–2586.
- [4] 周言, 沈圆辉, 付强, 等. 真空变压吸附分离  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  实验、模拟与安评 [J]. *化工学报*, 2017, 68(2): 723–731.
- [5] 杨彦钢, 丁艳宾, 马正飞, 等. 不同均压方式对 PSA 和 VSA 空分制氧过程的影响 [J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2012, 34(4): 79–83.
- [6] 刘吉顺, 李可彬. 复合床变压吸附制氢工艺试验与优化 [J]. *现代化工*, 2016, 36(7): 146–149.
- [7] Ribeiro A M, Grande C A, Lopes F S, *et al.* A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(21): 5258–5273.
- [8] 卜令兵, 伍毅, 殷文华, 等. 变压吸附提氢过程数值模拟研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2017, 46(2): 27–30.
- [9] Ribeiro A M, Grande C A, Lopes F S, *et al.* Four beds pressure swing adsorption for hydrogen purification: Case of humid feed and activated carbon beds [J]. *AIChE Journal*, 2009, 55: 2292–2302.
- [10] 杨彦钢. 复合床变压吸附法脱除合成气中微量  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  [D]. 南京: 南京工业大学, 2012. ■