

# 复合床变压吸附制氢工艺试验与优化

刘吉顺, 李可彬\*

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以活性炭和5A分子筛为吸附剂, H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 3组分混合为气源, 建立了5-1-3P的五塔复合床试验, 就变压吸附工艺参数对制氢效果的影响进行了研究。先后进行了单因素试验和响应试验, 分析了吸附压力、吸附时间和进料量对H<sub>2</sub>的体积分数和回收率的影响, 并利用响应曲面法对制氢工艺参数进行了分析和优化。结果表明, 对氢气的体积分数影响显著关系为吸附压力 > 进料量 > 吸附时间, 当吸附压力 0.85 MPa, 吸附时间 80 s, 进料量 14.5 L/min, 氢气体积分数可达 99.987%, 收率为 73.52%, 与预测值相对误差很小, 说明回归的二次多项方程模型能够较真实地反映试验结果, 可用于复合床变压吸附制氢工艺条件的分析和预测。

**关键词:**复合床; 变压吸附; 响应曲面法; 工艺优化

中图分类号: TQ028.15

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)07-0146-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.036

## Hydrogen purification by multi-bed pressure swing adsorption technology and its optimization

LIU Ji-shun, LI Ke-bin\*

(School of Materials and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** A five-tower multilayer bed test 5-1-3P is established with activated carbon and 5A molecular sieve as adsorbent, the mixture of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> as a three-component gas source. The influence of pressure swing adsorption (PSA) process parameters on the hydrogen production is studied by single factor test and response test. The effects of adsorption pressure, adsorption time and feed rate on the purity (vol) and recovery of H<sub>2</sub> are analyzed. Response surface methodology is used to analyze and optimize the process parameters. The results show that the purity (vol) of hydrogen is greatly related to the adsorption pressure, the adsorption time and feed rate in a descending order. The purity (vol) and yield of hydrogen are 99.987% and 73.52% respectively, under the following conditions: 0.85 MPa of adsorption pressure, 80 s of adsorption time and 14.5 L/min of feed rate. Moreover, the relative error between the test value and the forecast value is very small. It indicates that the quadratic regression equation model can be used to truly reflect the test results and to analyze and forecast the process conditions of PSA hydrogen production by compound bed.

**Key words:** multilayer bed; PSA; response surface methodology; process optimization

相较于传统的分离技术, 变压吸附技术具有工艺过程简单、能耗低、适应能力强, 不需要复杂的预处理系统、无设备腐蚀和环境污染问题, 在工业上得到广泛推广及应用<sup>[1-2]</sup>。甲醇转化制氢技术<sup>[3]</sup>较好地解决了氢能应用中的运输和储存问题, 且工艺投资低、收益快, 因此受到中小型氢气用户的青睐。甲醇转化气组分(体积分数)为 73% ~ 74.5% H<sub>2</sub>、23% ~ 24.5% CO<sub>2</sub>、0.5 ~ 1.5% CO、甲醇、二甲醚和饱和水, 吸附剂是变压吸附的关键, 常用如硅胶、活性炭、5A分子筛和13X分子筛的单一吸附剂, 不足以满足杂质的高效脱除。因此开发新型复合床, 利用试验研究变压吸附复合床制氢工艺, 结合数学模型的方法描述操作变量和吸附性能之间的关系, 对工艺流程的简化和产品气的预测具有重要意义<sup>[4-7]</sup>。

为此, 本文中在已有实验的基础<sup>[8]</sup>上, 基于五

塔变压吸附实验装置, 以甲醇裂解气为原料, 采用活性炭和5A分子筛的复合床结构, 以5-1-3P循环时序, 考察了吸附压力、吸附时间和进料量3个主要因素对产品H<sub>2</sub>体积分数和收率的影响, 在单因素试验的基础上, 结合Box-Behnken中心组合设计, 建立以氢气体积分数为响应值的响应试验, 构建分离工艺数学模式, 并对变压吸附制氢结果进行了预测和工艺操作优化, 以期能为工业生产提供参考。

## 1 试验部分

### 1.1 试验装置

试验装置见图1, 主要包括气源、固定床吸附柱、抽空系统、控制系统和检测系统5个部分。吸附塔为 $\phi 108\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 600\text{ mm}$ 的钢制容器, 原料气为购置的混合气, 吸附床为活性炭和5A分子筛

收稿日期: 2015-12-03; 修回日期: 2016-04-26

基金项目: 四川理工学院研究生创新基金(y2014016)

作者简介: 刘吉顺(1988-), 男, 研究生; 李可彬(1964-), 男, 教授, 主要从事化工分离技术方面的研究, 通讯联系人, 0813-5505667, lkb@suse.edu.cn。

的复合床结构, 填充比为 40/20 (cm/cm)。系统通过 PLC 控制电磁阀的开关实现时序运行, 气体流量计计量, 压力和温度通过传感器显示, 精度均为  $\pm 0.25\%$  FS。

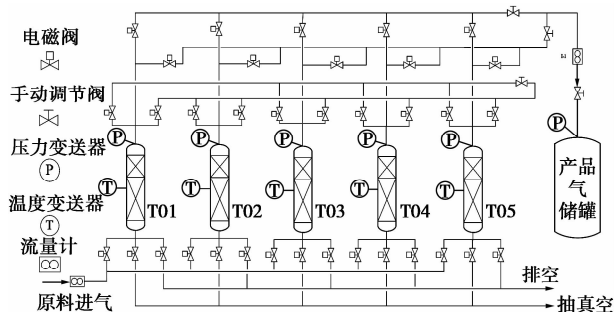


图1 吸附试验装置示意图

## 1.2 试验条件与方法

### 1.2.1 试验条件

#### (1) 原料气组分

原料气由重庆瑞信气体有限公司配置的模拟甲醇裂解气组成的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  混合气, 组成见表 1。置换气是由自贡鼎泰能源有限公司提供的体积分数  $\geq 99.99\%$  氢气。

表1 原料气组成 %

组分	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$
体积分数	~23.5	~1.96	Trace

#### (2) 样品分析

采取在线取样, 气相色谱仪为上海天美 GC-7900 型, 六通阀进样, 检测器包括 TCD 和 Ni 转化炉 + FID 检测。色谱条件为: 色谱柱为 TDX-01, 60~80 目, 2 m; 柱箱温度  $50^\circ\text{C}$ , 进口温度  $60^\circ\text{C}$ ; TCD 检测器温度  $200^\circ\text{C}$ ; 载气 He。其中氢气体积分数依据 GB/T 3634.2—2011《氢气—第 2 部分: 纯氢、高纯氢和超纯氢》<sup>[9]</sup> 中的方法计算; 氢气收率  $\eta$  按式 (1) 得:

$$\eta = (y_{\text{H}_2}' \cdot V_2) / (y_{\text{H}_2} \cdot V_1) \quad (1)$$

式中,  $y_{\text{H}_2}$  和  $y_{\text{H}_2}'$  分别为进料混合气  $\text{H}_2$  体积分数和产品气  $\text{H}_2$  体积分数;  $V_1$  和  $V_2$  分别为进料混合气体积流量和产品气体积流量。

### 1.2.2 试验方法

#### (1) 单因素试验

试验分别考察吸附压力在 0.298~0.986 MPa 时, 吸附时间和进料量分别为 80 s 和 40.32 L/min, 计 5 组数据; 吸附时间在 70~130 s 时, 吸附压力和进料量分别为 0.986 MPa 和 40.32 L/min, 计 7 组数据; 进料量为 13.4~67.2 L/min 时, 吸附压力和吸附时间分别为 80 s 和 0.986 MPa, 计 5 组数据时的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的体积分数和  $\text{H}_2$  收率。

#### (2) 响应试验

基于单因素试验分析结果, 采用 Box-Behnken 设计方案, 以吸附压力、吸附时间和进料量为自变量, 产品  $\text{H}_2$  体积分数为响应值, 试验因素水平设计见表 3。

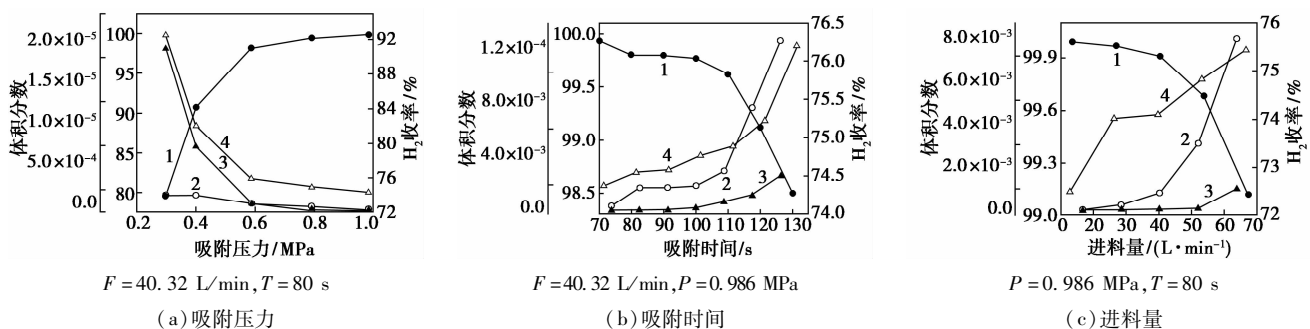
表3 Box-Behnken 因素水平表

因素	水平		
	-1	0	1
A 吸附压力/MPa	0.3	0.6	0.9
B 吸附时间/s	70	100	130
C 进料量/( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	13.5	40.5	67.5

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验

由图 2(a) 可知, 随着床层吸附压力升高, 床层中的动态吸附量增加,  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  体积分数波峰面向前移动速度变缓,  $\text{CO}$  由 1.820% 降低至 0.117%,  $\text{CO}_2$  由 18.660% 降低至  $2.310 \times 10^{-4}$ , 而  $\text{H}_2$  体积分数迅速升高, 从 79.520% 升至 99.860%, 而收率由 92.56% 减至 74.32%, 这是由于床层杂质吸附量及



1— $\text{H}_2$  体积分数; 2— $\text{CO}$  体积分数; 3— $\text{CO}_2$  体积分数; 4— $\text{H}_2$  收率

图2 不同吸附压力、吸附时间和进料量下的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  浓度和  $\text{H}_2$  收率

空隙中 H<sub>2</sub> 量增加,使更多的 H<sub>2</sub> 在逆放和再生中损失。由图 2(b)可知,吸附时间增加,原料气在床层中的停留时间延长,CO、CO<sub>2</sub> 透过曲线更趋近于床层出口,CO 由  $4.830 \times 10^{-4}$  上升至 1.227%,CO<sub>2</sub> 由  $1.870 \times 10^{-4}$  上升至 0.273%,而 H<sub>2</sub> 体积分数降低,从 99.933% 降低至 98.500%,收率由 74.37% 升高至 76.20%,这是因为床层平衡吸附量一定,增大停留时间会使循环周期内 CO、CO<sub>2</sub> 动态吸附更接近于平衡。由图 2(c)可知,增大原料气进料量会使杂质气波峰面快速向前推移,CO 由  $5.200 \times 10^{-5}$  上升至 0.776%,CO<sub>2</sub> 由  $3.800 \times 10^{-5}$  上升至 0.104%,而 H<sub>2</sub> 体积分数快速下降,从 99.991% 降低至 99.120%,H<sub>2</sub> 收率由 72.50% 升高至 75.44%,床层的杂质吸附量增大,利用率提高。

综上所述,吸附压力越大,CO 和 CO<sub>2</sub> 吸附量越大,H<sub>2</sub> 体积分数更高,而收率越低;吸附时间及原料气进料量越大,CO 和 CO<sub>2</sub> 波峰面穿透更快,使 H<sub>2</sub> 的浓度降低,H<sub>2</sub> 的收率升高。可见,吸附压力、吸附时间和原料气进料量均是影响复合床层的气体吸附分离效果的重要因素。

## 2.2 响应分析

在实际操作工况中,往往是几个或多个因素同时作用,仅靠单因素的分析方法不能准确地描述变压吸附分离过程,因此在单因素试验的基础上,利用响应面法对多因素进行分析,可更好地预测和优化工艺操作参数。

### 2.2.1 响应面试验设计

在单因素试验的基础上,根据 Box-Behnken<sup>[10-11]</sup> 中心组合设计,利用 DesignExpert 8.0 软件设计了三因素水平的响应面法试验,其中 H<sub>2</sub> 体积分数 Y 为响应值,吸附压力、吸附时间和原料气进料量为自变量,共计 17 组,12 个为析因点,5 个为零点误差估计点。Box-Behnken 设计方案及响应值结果见表 4。

表 4 Box-Behnken 设计方案及响应值、预测值和相对误差

试验组数	A P/MPa	B T/s	C F/(L·min <sup>-1</sup> )	试验值 Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	预测值 Y <sub>H<sub>2</sub></sub>	相对误差
1	0.9	70	40.5	99.8087	99.5444	0.26
2	0.3	70	40.5	82.5700	82.8998	0.40
3	0.6	70	67.5	95.5272	95.3090	0.23
4	0.6	100	40.5	93.7700	94.6790	0.97
5	0.3	100	67.5	77.2400	75.6764	2.02
6	0.6	100	40.5	94.7990	94.6790	0.13

7	0.6	130	67.5	86.7270	87.7123	1.14
8	0.6	100	40.5	94.7300	94.6790	0.05
9	0.9	100	67.5	99.9530	98.6854	1.27
10	0.6	100	40.5	92.6320	94.6790	2.21
11	0.3	100	13.5	85.9720	86.3776	0.47
12	0.6	130	13.5	98.8840	97.9001	0.99
13	0.6	70	13.5	99.9820	97.7946	2.19
14	0.6	100	40.5	95.0600	94.6790	0.40
15	0.3	130	40.5	78.3260	79.1542	1.06
16	0.9	100	13.5	99.9561	99.6577	0.30
17	0.9	130	40.5	98.9685	97.7988	1.18

由表 4 可知,实测 Y<sub>H<sub>2</sub></sub> 与预测 Y<sub>H<sub>2</sub></sub> 的相对误差较小,同时利用软件对试验结果进行二次多元回归拟合,得到模型的二次多项回归方程为:

$$Y_{H_2} = 74.18974 + 6.92393 \times P - 0.04731 \times T - 0.14926 \times F + 0.00945 \times P \times T - 0.00238 \times T \times F - 0.48776 \times P^2 + 0.00012 \times T^2 + 0.00133 \times F^2$$

对该模型进行方差分析,结果见表 5。

表 5 方差分析

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
模型	923.868	9	102.652	48.387	<0.0001
A-P	695.240	1	695.240	327.718	<0.0001
B-T	28.059	1	28.059	13.226	0.0083
C-F	80.308	1	80.308	37.855	0.0005
AB	2.896	1	2.896	1.365	0.2809
AC	19.048	1	19.048	8.979	0.0200
BC	14.831	1	14.831	6.991	0.0332
A <sup>2</sup>	81.140	1	81.140	38.247	0.0005
B <sup>2</sup>	0.051	1	0.051	0.024	0.8813
C <sup>2</sup>	3.977	1	3.977	1.875	0.2132
残差	14.850	7	2.121		
失拟项	10.827	3	3.609	3.589	0.1245
纯误差	4.023	4	1.006		
总变异	938.718	16			

注: P ≤ 0.0001 为高度显著, P ≤ 0.05 为显著, P > 0.05 为不显著。

由表 5 可知,模型的 P < 0.0001 高度显著,失拟项 (P = 0.1245 > 0.05) 不显著,说明该响应面能够较真实地反映试验结果,有实际应用意义,可用此模型对复合床变压吸附提纯 H<sub>2</sub> 的效果进行分析预测。

### 2.2.2 响应曲面及等高线图分析

对 AC 和 BC 交互性进行分析,从图中可以直观地看出响应面的最高点及参数范围内的极值及因素

间的相互作用对响应值的影响,其响应曲面及等高线如图3、4所示。

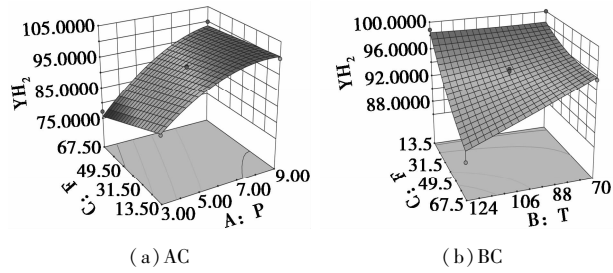


图3 AC和BC的响应曲面

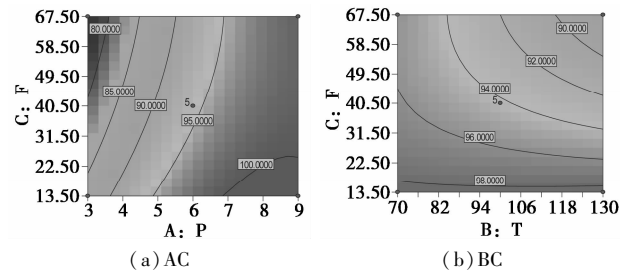


图4 AC和BC的等高线图

从图3(a)可知,在吸附压力  $P = 0.7 \sim 0.9$  MPa, 进料量  $F = 13.5 \sim 22.5$  L/min,  $Y_{H_2}$  响应值可达到最佳区域,  $H_2$  体积分数随吸附压力的增加而升高, 而随进料量的增大而降低。从3(b)可知,在吸附时间  $T = 70 \sim 100$  s, 进料量  $F = 13.5 \sim 22.5$  L/min,  $Y_{H_2}$  响应值可达到最佳区域,  $H_2$  体积分数随吸附时间与进料量的增加而降低。

从图4(a)可知,因素A吸附压力的响应曲线更陡峭,等高线密度更大,则影响排序为吸附压力  $A >$  进料量  $C$ ;从图4(b)可知,因素C进料量的响应曲线较陡,等高线密度较大,则影响排序为进料量  $C >$  吸附时间  $B$ 。由此可知,因素影响的总排序为吸附压力  $A >$  进料量  $C >$  吸附时间  $B$ 。

### 2.2.3 最佳制氢条件的优化

结合响应面及等高线的分析结果,利用 Design Expert 8.0 软件对回归方程自变量偏导数求解,得到预测最佳条件吸附压力 0.849 6 MPa, 吸附时间 79.156 s, 进料量 14.283 L/min, 在此条件下氢气的体积分数预测值为 99.998%。考虑试验操作性,将试验条件修正为吸附压力 0.85 MPa, 吸附时间 80 s, 进料量 14.5 L/min, 经取样分析,氢气的最高体积分数达到 99.987%, 收率达 73.52%, 相对误差很小,说明该回归方程对复合床变压吸附制氢工艺条件的优化是可信的,能够用于工艺操作参数的分析与预测。

## 3 结论

(1) 吸附压力越高,  $CO$  和  $CO_2$  吸附效果越好, 出口  $H_2$  的体积分数越高, 而  $H_2$  收率降低; 吸附时间及原料气进料量越高,  $CO$  和  $CO_2$  波峰面穿透更快, 出口  $H_2$  的体积分数越低, 而  $H_2$  收率升高。吸附压力、吸附时间和原料气进料量均是影响气体吸附分离效果的重要工艺参数。

(2) 利用响应面法,对三因素的响应曲面及等高线交互作用分析,表明三因素均为显著影响,且影响关系总排序为吸附压力  $A >$  进料量  $C >$  吸附时间  $B$ 。

(3) 经优化,得到最佳工艺操作条件为吸附压力 0.85 MPa, 吸附时间 80 s, 进料量 14.5 L/min, 氢气体积分数可达到 99.987%, 收率为 73.52%, 与预测值相对误差很小,表明得到的二次多项回归方程模型能够较真实地反映试验结果,具有实际的应用意义,可用于复合床变压吸附制氢工艺条件的分析和预测。

## 参考文献

- [1] 冯孝庭,古共伟. 变压吸附分离技术推广应用研究[J]. 现代化工, 1996, (10): 23-26.
- [2] Yang Se-II, Choi D Y, Jang S C. Hydrogen separation by multi-bed pressure swing adsorption of synthesis gas[J]. Adsorption, 2008, 14 (4): 583-590.
- [3] 黄永. 800 m<sup>3</sup>/h 甲醇水蒸汽重整制取氢气工程设计[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [4] 杨彦钢, 丁艳宾, 马正飞, 等. 复合床层变压吸附法脱除合成气中微量  $CO$  和  $CO_2$  [J]. 化学工程, 2012, 40(8): 42-46.
- [5] Sol A, Young W, Dong G. Layered two and four-bed PSA processes for  $H_2$  recovery from coal gas chemical[J]. Engineering Science, 2012, 68(1): 413-423.
- [6] 辜敏, 陈昌国, 鲜学福. Langmuir 方程在变压吸附过程中的应用[J]. 天然气化工, 2002, 27(1): 29-32.
- [7] Casas N, Schell J, Pini R, et al. Fixed bed adsorption of  $CO_2/H_2$  mixtures on activated carbon: Experiments and modeling[J]. Adsorption, 2012, 18(2): 143-161.
- [8] 刘吉顺, 何芬, 李可彬. 变压吸附法脱除甲醇裂解气中  $CO$ 、 $CO_2$  研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2015, 28(4): 5-10.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局及中国国家标准化管理委员会. GB/T 3634.2-2011. 氢气—第2部分: 纯氢、高纯氢和超纯氢[S].
- [10] 王诗生, 李静, 盛广宏. 响应面法优化污泥电渗透脱水工艺参数[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5463-5468.
- [11] 曹贵平. 化工实验设计与数据处理[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2009. ■