

活塞驱动变压吸附反应器的模型化

胡 鸣, 周兴贵, 顾 峥, 袁渭康

(华东理工大学联合化学反应工程研究所, 上海 200237)

[摘要] 建立了活塞驱动的快速变压吸附反应器模型, 根据气缸与床层相通时压力、浓度和流率的连续性要求, 提出了模型的边界条件。以 $2A \rightleftharpoons B + C$ 为反应体系, 其中 C 为易吸附组分, A、B 为不吸附组分, 利用动态模拟软件 gPROMS 模拟考察了反应器长度、周期长度、活塞运动速率、产品收集速率和基础压力对反应性能和分离性能的影响。

[关键词] 变压吸附反应器; 变压吸附; 多功能反应器; 动态模拟

1 前言

变压吸附反应器 (pressure swing reactor, PSR) 是一种集变压吸附与反应于一身的新型多功能反应器^[1]。PSR 床层同时具备吸附和反应的功能, 它可以是单一的吸附床层 (耦合均相反应), 或单一的催化床层 (催化剂同时具有较显著的吸附能力), 抑或是吸附剂与催化剂的混合。变压吸附反应器可沿用日趋成熟的变压吸附技术, 具有流程简单, 设备紧凑, 操作简便的显著特点。在用于可逆化学反应时, 可因某一产物选择性地部分分离而使反应过程得到强化, 如使反应向生成物方向移动而提高单程转化率, 或因降低某一产物气相浓度、缓和深度副反应而提高选择性。另外, PSR 能使产物得到初步分离, 因而可降低下游的分离负担。

PSR 过程开发的关键在于催化剂。为提高分离效果, 催化床层必须具有足够的吸附能力, 因而较低的温度有利; 但为了保证一定的反应速率, 反应温度又不能过低。这一矛盾是 PSR 工业化的重要障碍。PSR 最终能否实现工业化, 很大程度上取决于能否成功开发出低温催化剂或高温吸附剂。

对 PSR 的研究最早始于 1987 年^[2]。以 CO 氧化的实验表明, 快速变压吸附反应器在很宽的进口 $C(\text{CO})/C(\text{O}_2)$ 范围内, CO_2 产量可比定态操作的 PFR 增加 1 倍^[3]。继此之后, 众多研究者对 PSR 进行了大量的模拟研究^[4-5], 不同之处在于反应器的构造 (单床或多床)、操作方式、反应体系、模型假设 (如等温或非等温等)、和求解方法。

迄今为止, 所有有关 PSR 的研究中, 床层进口处压力的变化都假定由阀门的开闭 (on-off control 或 bang-bang control) 来实现^[6]。如果忽略阀门开关时间和床层进口处阀门和管道的体积, 循环操作中每一步的边界条件都可认为是固定的。无疑, 开关操作使模拟变得简单, 工业上也易于实现。但另一类由活塞驱动的反应器不仅提供了更大的操作灵活性 (可通过控制活塞运动速度实现正弦波形、三角形和方波形的循环操作) 和潜在的应用价值, 也增加了模型化和模拟的难度。为了进一步了解变压吸附反应的机理和行为, 以活塞驱动快速变压吸附反应过程为对象, 进行模型化与模拟的研究。

[收稿日期] 2001-04-20; **修回日期** 2001-08-14

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (29876007)

[作者简介] 胡 鸣 (1957-), 男, 安徽黄山市人, 华东理工大学联合化学反应工程研究所副教授

2 反应器模型

设在反应器中进行的反应为可逆离解反应 $2A \rightleftharpoons B + C$ 。其中 C 为易吸附组分，A、B 为不吸附组分。工业实例有乙烷脱氢生成乙烯、丙烷脱氢生成丙烯等^[7-8]。通常，这些反应需在高温下进行，以克服动力学、特别是热力学的限制。高温不仅增

加过程的能耗，而且由于催化剂的结焦和迅速失活，使这些反应实际上并不可行。利用 PSA 可使反应在较低的温度下进行而得到较大的净反应速率，因而可克服高温带来的诸多弊端。

活塞驱动快速变压吸附反应包括如下两个基本操作步骤（见图 1）：

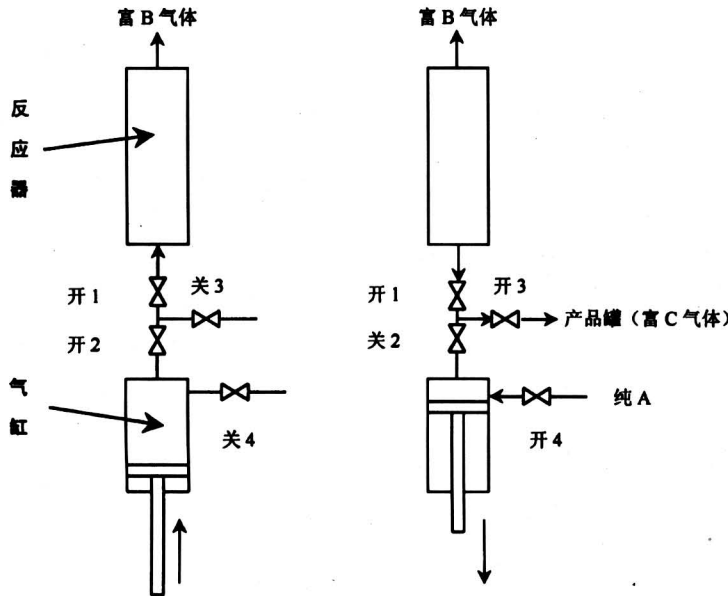


图 1 活塞驱动快速变压吸附反应示意图

Fig.1 Schematic of a piston driven rapid pressure swing reactor

1) 反应—吸附：通过气缸内活塞移动把反应物 A 压入反应器床层。

2) 反应—解吸：降低进口端压力，使吸附剂得到再生。

操作过程中，床层出口段一直开启，以一定的速率收集富 B 气体产品。床层进口段在反应—吸附阶段阀门 1、2 开启，3、4 关闭，此时床层与气缸相通，接受富 A 气体。在反应—解吸阶段，阀门 2 关闭，3 开启，床层进口端与产品罐相通，并以一定的压力（记为解吸压力）排出富 C 气体；同时阀门 4 开启，气缸补充反应物 A。反应—解吸阶段结束后开始返回反应—吸附阶段。

模型化时对反应器床层作如下假定：

1) 忽略吸附和反应热效应，反应器在等温下操作；

2) 流体的流动为带轴向扩散的平推流；

3) 压力沿床层轴向的变化由 Darcy 定律决定；

4) 床层径向无浓度梯度、压力梯度和速度梯度；

5) 气体热力学行为符合理想气体状态方程；

6) 不计吸附传质阻力，吸附瞬间达到平衡；

7) 气缸内 A 物料的填充瞬间完成。

根据以上假设，可对反应器床层列出如下模型方程。

质量守恒方程：

$$\epsilon_t \frac{\partial C_{b,i}}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_i}{\partial t} = - \frac{\partial (u C_{b,i})}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C_{b,i}}{\partial z^2} + \gamma_i \rho_b r_x, \quad z = [0, L], i = A, B, C \quad (1)$$

其中床层总孔隙率 $\epsilon_t = \epsilon_b + \epsilon_p (1 - \epsilon_b)$ 。

理想气体状态方程：

$$\sum_{i=1}^3 C_{b,i} = P_b / RT, z = [0, L] \quad (2)$$

动量守恒方程：

$$\frac{\partial P_b}{\partial z} = -180 \frac{\mu(1-\epsilon_b)^2 u}{\epsilon_b^3 d_p^2} - 1.75 \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b^3} \frac{\rho u^2}{d_p},$$

$$z = [0, L] \quad (3)$$

吸附速率方程:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = m_i \frac{\partial C_{b,i}}{\partial t}, i = A, B, C \quad (4)$$

反应速率方程:

$$r_x = k_f \left(C_A^2 - \frac{C_B C_C}{K_e} \right) \quad (5)$$

其中:

C_b —床层气相主体浓度, mol/m³;

q —吸附剂固相浓度, mol/m³;

u —表观气速, m/s;

P_b —床层内总压, Pa。

以上方程在满足模型假定的条件下对所有类型的 PSR 都适用。

对活塞驱动变压吸附反应器, 还需要列出气缸的模型方程。对气缸, 假定:

- 1) 等温操作;
- 2) 理想气体;
- 3) 气缸内不存在浓度梯度和压力梯度。

因而有:

质量守恒方程:

$$\frac{\partial C_{c,i} V_c}{\partial t} = \pm u_c A_c C_{c,i}, \frac{\partial V_c}{\partial t} = \pm u_c A_c,$$

$$i = A, B, C \quad (6)$$

理想气体状态方程:

$$\sum_{i=1}^3 C_{c,i} = P_c / RT_c \quad (7)$$

其中:

P_c —气缸内总压, Pa;

V_c —气缸内气体总体积, m³;

A_c —活塞面积, m²;

u_c —活塞移动速率, m/s。

3 边界条件

由于反应吸附阶段气缸和床层相通, 因此二者的边界条件相互关联。另外, 假定操作过程中, 床层出口段以固定的体积流率 Q (m³/s, 常压) 收集产品 B。由此可提出边界条件如表 1。

以上边界条件满足了气缸和床层相通时床层进口处压力、浓度和流率的连续性要求, 因而有明确的物理意义。

表 1 边界条件

Table 1 Boundary Conditions

	$z=0$	$z=L$	气缸
反应-吸附步骤	$C_{b,i} = C_{c,i}$	$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} = 0$	$u_c = u$ (0)
	$P_b = P_c$	$u = QP_{atm}/A_b P_b$	
解吸步骤	$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial z} = 0$	$u_c = 0$
	$P_b = P_0$	$u = QP_{atm}/A_b P_b$	

4 模拟方法

上述模型可用多种方法进行数值求解。本文利用由英国帝国理工学院系统工程中心研制开发的模型化与模拟软件 gPROMS (general PROcess Modelling Systems)^[9]进行 PSR 模拟研究。

gPROMS 是一种面向方程的过程模拟软件, 它与面向单元的模拟软件不同, 不受过程和模型的限制。过程可以是定态的或动态的, 模型可以是代数方程、微分方程、积分方程, 或兼而有之。复杂过程模型通常同时包含积分、偏微分和代数方程 (integral, partial differential and algebraic equations, IPDAEs), 求解非常困难。gPROMS 在求解 IPDAEs 时将空间域离散化, 使问题简化为对常微分和代数方程 (ordinary differential and algebraic equations, DAEs) 后再求解。在求解时用户需要确定离散方法, 近似级数和节点或有限元的数量。由于变压吸附反应涉及流向的逆转, 因此宜采用有限元正交配置法。近似级数和有限元的数量的确定没有普遍适用的方法, 只能通过比较计算结果来作出判断。

假设开车时, 床层内和气缸内的压力相等, 床层压力等于解吸压力; 活塞位于气缸最下段, 每一周期开始时活塞瞬间复位, 气缸内 A 的补充也瞬间完成。动态模拟从初始条件出发, 进行第一次循环。随后的每一次循环都使用前一次循环的结果作为初始条件来进行模拟, 直至达到平衡稳态。

模拟所用的设计参数、物性常数及操作参数如下:

床层设计参数:

长度 $L = 1.0$ m, 直径 $d_b = 0.05$ m;

气缸设计参数:

长度 $L_c = 1.125$ m, 直径 $d_c = 0.25$ m, (气缸

最大体积 $V_{\max} = 0.0552 \text{ m}^3$;

物性常数:

催化 (吸附) 剂直径 $d_p = 3.0 \times 10^{-4} \text{ m}$, 颗粒空隙率 $\epsilon_p = 0.55$, 床层空隙率 $\epsilon_b = 0.37$, 填充密度 $\rho_b = 850 \text{ kg/m}^3$; 反应动力学常数: $k_f = 0.2$, $K_e = 0.0156$ (平衡转化率 10%); 吸附速率常数 $m_c = 9.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; 轴向扩散系数 $D_z = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; 气体粘度 $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Ns/m}^2$

操作参数:

操作温度 $T_b = T_c = 473.15 \text{ K}$, 活塞运动速率 $u_c = 0.50 \text{ m/s}$; 产品采出速率 $Q = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (标准状态), 周期长度 3 s (本文假定吸附解吸时间相同), 基础压力 (指气缸的初始压力和解吸时的排气压力) $P_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$.

5 结果与讨论

gPROMS 中有限元正交配置法的最高阶数为 4 阶, 因此本文在模拟过程中阶数固定为 4 阶。空间区域取有限元数为 8 和 16 时, B 的纯度 x_B 和 C 的收率 y_C (定义见式 8, 9) 分别为 51.5%, 10.38% 和 53.0%, 10.40%, 结果比较接近。因此, 为节省计算时间, 本文模拟过程中有限元数固定为 8。

PSR 本质上是动态的, 我们感兴趣的是它的操作达到循环定态 (cyclic steady state, 此时在相邻的两个周期内过程状态的变化完全相同) 时的行为。因此, 我们从给定的初始条件出发, 对 PSR 进行动态模拟, 直至循环定态, 然后再考察反应器的性能。为了确定反应器是否达到循环稳态, 可以监视床层某一状态变量随时间的变化。图 2 显示了模拟过程中每一周期结束时 B 的浓度随时间的变化。

进口段流体的突然换向将产生很大的压力、流率和浓度梯度, 因此每次模拟需要经过较长时间 (一般为 2 h 左右) 才能达到循环稳态。

PSR 既是分离器, 又是反应器。作为分离器, 可以产品中 B 的纯度作为性能指标:

$$x_B = \frac{\int_0^{t_1+t_2} C_B(L,t)u(L,t)dt}{\sum_{i=1}^3 \int_0^{t_1+t_2} C_i(L,t)u(L,t)dt} \quad (8)$$

作为反应器, 以产品 C 的收率来表示反应性能:

$$y_C = \frac{\int_0^{t_1+t_2} C_C(L,t)u(L,t)dt}{\int_0^{t_1+t_2} C_A(0,t)u(0,t)dt} + \frac{\int_1^{t_1+t_2} (C_C(0,t) | u(0,t) | dt)}{\int_0^{t_1+t_2} C_A(0,t)u(0,t)dt} \quad (9)$$

由于 PSR 固有的动态特性, 上述指标都是在反应器达到循环稳态后一个周期内的平均值。

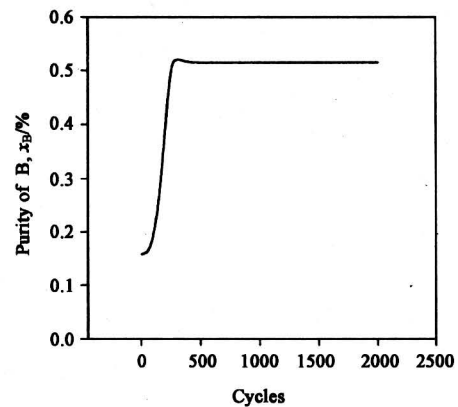


图 2 每一周期末产品中 B 组分的浓度随循环次数的变化

Fig.2 Changes of the purity of B at the end of each cycle in the product stream with cycle numbers

图 3 显示了床层高对 PSR 性能的影响 (实心点为 x_B , 空心点为 y_C , 下同)。床层高度增加, 提高了反应物的停留时间, 有利于吸附和反应, 因而可提高分离效率和反应收率。但如果床层过高, 在反应-吸附阶段, 由于存在气流阻力, 富含 A 的原料气体不能及时补充到反应器出口段, B 的浓度也因此得不到提高。所以床层太高反而降低 RPSR 的反应和分离性能。

图 4 显示了在活塞运动速率不变情况下操作周期长度对系统性能的影响。随着周期长度的增加, 气体在反应器床层内的停留时间增大, 一方面促进了反应、吸附和脱附, 提高了反应与分离效率; 而另一方面却因为气缸压力的增加和时间的延长, 更多的原料气被送入床层而降低转化率。因此, 对 C 的收率存在一个最佳周期长度。

周期长度的增加对反应分离性能的影响混合了停留时间和压力两种因素。而如果固定周期长度,

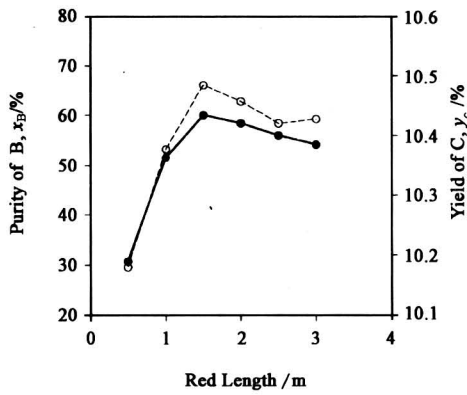


图 3 床高对产品纯度和收率的影响
Fig.3 Effects of bed length on the product purity and yield

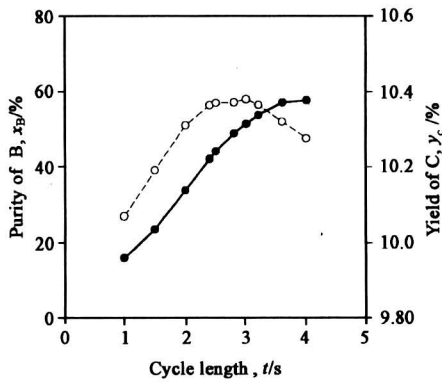


图 4 周期长度对产品纯度和收率的影响
Fig.4 Effects of cycle duration on the product purity and yield

仅提高活塞运动速率,就可排除停留时间的影响。

图 5 表示周期长度固定,活塞运动速率对系统性能的影响。提高活塞运动速率相当于提高了床层进口压力,有利于吸附并提高正反应速率,因此提高了产品 B 的纯度和 C 的收率。但进口处压力的提高同样增加了进入床层的反应物的量,因而降低 C 的收率。

产品采出速率也是 PSR 操作的重要参数。图 6 表明,随着采出速率的上升,产品中 B 的纯度急剧下降,而 C 的收率却经历了先升后降的变化。提高采出速率将降低停留时间,使吸附不充分,因而影响 B 的纯度;而 C 的曲折变化是采出速率与床层出口处 C 浓度相互矛盾的结果。

图 7 显示了提高基础压力对体系性能的影响。在反应吸附阶段,基础压力提高有利于反应和吸

附,因而提高了 PSR 的分离性能,但在反应—吸附(产品 C 的收集)阶段却因为增加解吸压力而不利于 C 的解吸,因而降低 C 的收率。

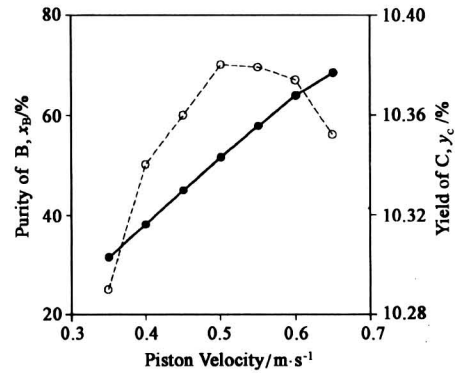


图 5 活塞运动速率对产品纯度和收率的影响
Fig.5 Effects of piston velocity on the product purity and yield



图 6 产品采出速率对产品纯度和收率的影响
Fig.6 Effects of delivering rate on the product purity and yield

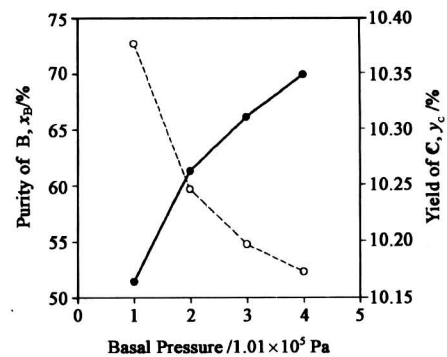


图 7 基础压力对产品纯度和收率的影响
Fig.7 Effects of basal pressure on the product purity and yield

6 结论

本文建立了活塞驱动快速变压吸附反应器模型, 利用动态模拟软件 gPROMS 研究了反应器设计参数和操作参数对反应性能和分离性能的影响。从模拟结果可看出, 各参数的影响规律十分复杂。由于影响因素较多, 因此在进行设计和操作优化时, 必须借助于数学模拟的方法。

从模拟结果可看出, RPSR 虽然结构和操作方式简单, 但可突破反应平衡的限制, 且能使成品得到了部分分离。此外也可看出, 产品 B 的纯度对设备参数和操作条件的变化很敏感, 而收率尽管也出现规律性变化, 但只略大于反应的平衡收率, 说明快速变压吸附反应这种操作方式有一定的局限性, 需要采用其他类型的操作方式^[3]。

参考文献

- [1] Chatsiriwech D, Alpay E, Kershenbaum L S, et al. Enhancement of catalytic reaction by pressure swing adsorption [J]. *Catalysis Today*, 1994, 20: 351~365
- [2] Vaporciyan G G, Kadlec R H. Equilibrium - limited periodic separating reactors [J]. *AIChE J*, 1987, 33: 1334~1343
- [3] Vaporciyan G G, Kadlec R H. Periodic separating reactors: experiments and theory [J]. *AIChE J*, 1989, 35: 831~844
- [4] Lu Z P, Rodrigues A E. Pressure swing adsorption reactors: simulation of three-step one-bed process [J]. *AIChE J*, 1994, 40: 1118~1137
- [5] Kirkby N F, Morgan J E P. A theoretical investigation of pressure swing reaction [J]. *Trans IChemE*, 1994, 72: 541~550
- [6] Cheng Y S, Alpay E, Kershenbaum L S. Simulation and optimization of a rapid pressure swing reactor [J]. *Computers chem Engng*, 1999, 22: s45~s52
- [7] Alpay E, Chatsiriwech D, Kershenbaum L S, et al. Combined reaction and separation in pressure swing processes [J]. *Chem Eng Sci*, 1994, 49: 5845~5864
- [8] Alpay E, Kenney C N, Scott D. M. Simulation of rapid pressure swing adsorption and reaction process [J]. *Chem Eng Sci*, 1993, 48: 3173~3186
- [9] Oh M, Pantelides C C. A modeling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems [J]. *Computers chem Engng*, 1996, 20: 611~633

Modeling of a Piston Driven, Pressure Swing Reactor

Hu Ming, Zhou Xinggui, Gu Zheng, Yuan Weikang

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] A model for piston driven, rapid pressure swing reactor is developed. Boundary conditions are presented based on the continuity requirements for pressure, velocity and concentration at the inlet of catalyst bed. $2A \rightleftharpoons B + C$ is employed as a working reaction system in which only C, not A or B, is adsorbed. By using dynamic simulation software gPROMS, the influences of bed length, cycle length, piston moving velocity, product delivery velocity and basal pressure on reaction and separation efficiency are investigated.

[Key words] piston driven pressure swing reactor; pressure swing; multifunctional reactor; dynamic simulation