

ДВУХМОДЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА

Альруйшид М. Х.¹, Скворцов С. А.²

(Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов)

Показана актуальность математического моделирования для решения задач исследования и управления процессом адсорбционного получения водорода из продуктов парового риформинга природного газа. Исследуется динамика процесса адсорбции водорода с использованием двухмодельного комплекса. Показана возможность аппроксимации кинетических моделей равновесными аналогами с фиктивными коэффициентами.

Ключевые слова: короткоцикловая адсорбция, математическое моделирование адсорбции, адсорбция водорода.

1. Введение

Водород – один из основных продуктов мировой химической промышленности. Потребление водорода в мире каждые пятнадцать лет увеличивается в два раза. Основная часть водорода расходуется на производство аммиака и в нефтеперерабатывающей промышленности.

На сегодняшний день основным способом производства водорода является паровой риформинг природного газа, который в структуре объема мирового производства занимает 75% и позволяет получать производственный водород с самой низкой себестоимостью – 2,5–5 доллара за 1 кг. При этом имеется значительный резерв по снижению себестоимости за счет оптимизации конструктивных характеристик технологического оборудования и законов управления технологическим процессом.

Одной из ключевых стадий технологического процесса является процесс адсорбционного разделения продуктов риформинга с целью получения водорода высокой чистоты

¹ Моханад Хилаль Хамеди Альруйшид, аспирант (muhanad_helal@yahoo.com).

² Сергей Александрович Скворцов, к.т.н., доцент (dfoxd@rambler.ru).

(99,99% об.). Процесс адсорбционного разделения организуется, как правило, по принципу короткоциклового адсорбции (КЦА). Промышленные установки КЦА получения водорода представляет собой сложнейший технологический объект, который может состоять из 4–10 адсорберов объемом от 3 до 20 кубических метров, большого количество запорной арматуры (20–50 отсечных и регулируемых клапанов), ресиверов, контрольно-измерительных средств. Все эти элементы технологической схемы находятся в сложном взаимодействии между собой и окружающей средой. Сложность и масштабы установки КЦА и процессов, протекающих в ней, требуют крайне высоких экономических затрат на их научные исследования путем физического моделирования. Поэтому весьма актуальным является использование методов математического моделирования для исследования и построения эффективных систем автоматизированного управления процессом короткоциклового адсорбции получения чистого водорода из продуктов парового риформинга.

2. Моделирование адсорбции водорода

Рассмотрим процесс адсорбции водорода на активированном угле в цилиндрическом адсорбере. Продольная ось адсорбера Oz совпадает с направлением потока водородосодержащей газовой смеси. Введем в рассмотрение две математические модели.

Основными допущениями модели I являются:

- процесс адсорбции изотермичен;
- продольная диффузия отсутствует;
- кинетика адсорбции лимитируется внутренней фазой.

Математическая модель I:

«Кинетическая с выпуклой изотермой».

Уравнение общего материального баланса:

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} + \rho \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = 0.$$

Уравнение кинетики адсорбции:

$$(2) \quad \frac{\partial a}{\partial t} = \beta(a^* - a).$$

Изотерма Ленгмюра:

$$(3) \quad a^* = b_1 \frac{b_2 c}{1 + b_2 c}.$$

Начальные условия для уравнения (1), $0 < z < 1, t = 0$:

$$(4) \quad c(z, t)|_{t=0} = c_0(z), \quad a(z, t)|_{t=0} = a_0(z).$$

Граничные условия для уравнения (1) на входе адсорбера, $z = 0, t > 0$:

$$(5) \quad c(z, t)|_{z=0} = c_{in}(t) = \frac{P_{in} y_{in}}{RT}.$$

Граничные условия на выходе адсорбера $z = L, t > 0$:

$$(6) \quad \left. \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0.$$

Математическая модель II:

«Равновесная с линейной изотермой».

Основными допущениями модели II являются:

- процесс адсорбции изотермичен;
- продольная диффузия отсутствует;
- кинетика адсорбции бесконечно велика;
- изотерма адсорбции линейна.

Уравнение общего материального баланса:

$$(7) \quad \left(1 + \rho \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} b_3 \right) \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = 0.$$

Линейная изотерма адсорбции Генри:

$$(8) \quad a = b_3 c.$$

Начальные условия, $0 < z < 1, t = 0$:

$$(9) \quad c(z, t)|_{t=0} = c_0(z).$$

Граничные условия на входе в адсорбер $z = 0, t > 0$:

$$(10) \quad c(z, t)|_{z=0} = c_{in}(t) = \frac{P y_{in}}{RT}.$$

Граничные условия на выходе из адсорбера, $z = L, t > 0$:

$$(11) \left. \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0.$$

В уравнения (1)–(11) использованы обозначения: c – молярная концентрация водорода, моль/м³; a – концентрация в водорода в адсорбенте, моль/кг; a^* – равновесная концентрация в водорода в адсорбенте, моль/кг; b – параметры изотермы; β – кинетический коэффициент, 1/с; t – время, с; z – продольная координата в адсорбционном слое, м; u – мнимая скорость потока в адсорбционном слое, м/с; ε – общая порозность адсорбционного слоя; T – температура, К; ρ – насыпная плотность адсорбента, (кг/м³); R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); P – давление, Па; L – длина адсорбционного слоя, м; y_{in} – молярная концентрация водорода во входной газовой смеси.

Для расчета уравнений математических моделей I и II использовался метод прямых с дискретизацией пространственной переменной на 21 узел. Для аппроксимации первой производной использовалась правая разностная схема.

Параметры моделирования:

$$L = 1 \text{ м}; \quad \varepsilon = 0,43; \quad u = 0,12 \text{ м/с}; \quad \rho = 482 \text{ кг/м}^3; \quad \beta = 1,98 \text{ 1/с}; \\ b_1 = 10,685; \quad b_2 = 9,56 \cdot 10^{-5}; \quad b_3 = 0,00102; \quad c_{in} = 8,48 \text{ моль/м}^3; \\ c_0 = 0; \quad a_0 = 0.$$

3. Результаты

На рис. 1 представлены выходные кривые водорода, рассчитанные по модели I и модели II. Коэффициент b_3 является фиктивным, он подбирается из условия близости выходных кривых.

В таблице 1 приведены значения максимальной разницы выходных кривых для различных значений мнимых скоростей и кинетических коэффициентов. Максимальная разница определяется выражением

$$(12) \Delta_{max} = \max(c_A(L, t) - c_B(L, t)).$$

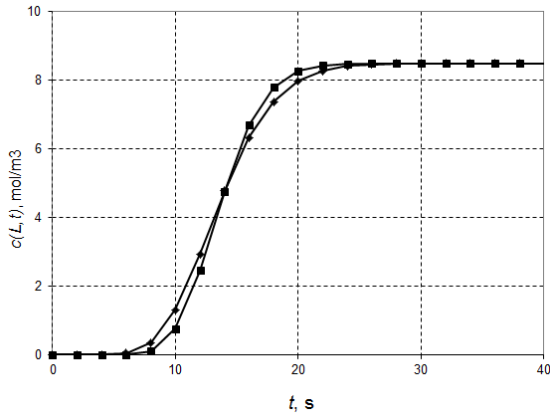


Рис. 1. Выходные кривые водорода для модели I (ромб) и модели II (квадрат)

Таблица 1. Максимальная разница концентраций

β, c^{-1} \ / $u, \text{m c}^{-1}$	0,98	1,98	2,98	3,98
0,05	0,512	0,276	0,211	0,143
0,12	0,977	0,556	0,391	0,301
0,17	1,225	0,743	0,538	0,422

4. Выводы

Результаты имитационного моделирования показали возможность аппроксимации кинетических моделей их равновесными приближениями в широком диапазоне изменения скорости газовой смеси в адсорбере и кинетических коэффициентов.

Литература

1. LOPES F.V.S., GRANDE C.A., RODRIGUES A.E. *Activated carbon for hydrogen purification by pressure swing adsorption: Multicomponent breakthrough curves and PSA performanc //*

Chemical Engineering Science. – 2011. – Vol. 66, Iss. 3. – P. 303–317.

2. SILVA B., SOLOMON I., RIBEIRO A.M. et al. *H₂ purification by pressure swing adsorption using CuBTC* // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 118. – P. 744–756.
3. XIAO J., LI R., BENARD P., CHAHINE R. *Heat and mass transfer model of multicomponent adsorption system for hydrogen purification* // Int. Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – P. 4794–4803.

TWO-MODEL COMPLEX FOR RESEARCH AND CONTROL OF HYDROGEN ADSORPTION PROCESS

Mohanad Hilal Alruyshid, Tambov State Technical University, Tambov, graduate student (muhanad_helal@yahoo.com).

Sergey Skvortsov, Tambov State Technical University, Tambov, Cand.Sc., assistant professor (dfoxd@rambler.ru).

Abstract: In this work, the relevance of mathematical modeling for solving problems of research and control of the process of adsorption hydrogen from the products of steam reforming of natural gas. The dynamics of the hydrogen adsorption process is studied using a two-model complex. The possibility of approximating kinetic models by equilibrium analogs with fictitious coefficients is shown.

Keywords: pressure swing adsorption, mathematical modeling of adsorption, hydrogen adsorption.

УДК 54.05

ББК 35.10-9