

具有两个净化单元的氢网络设计研究

潘春晖¹, 王焕云², 章浩然¹

(1. 沧州师范学院 化学与化工学院, 河北 沧州 061001;
2. 沧州师范学院 机械与电气工程学院, 河北 沧州 061001)

摘要: 运用多氢源匹配法和迭代法进行了具有两个净化单元的氢网络设计研究. 从理论上讲, 可得到外部源物流消耗目标值. 固定净化后氢浓度模型的实例研究表明, 虽然净化后源物流用量增加了 5%, 但外部源物流用量和燃料气排放量分别降低了 2% 和 11%, 说明在具有一个净化单元的氢网络中再加入第二个净化单元后, 节能减排的成效是很显著的. 此外, 对给定杂质移除率模型的氢网络也进行了实例研究, 外部源物流、净化后源物流 $S_{reg,1}$ 和 $S_{reg,2}$ 的用量及燃料气排放量分别为 193.55 mol/s, 67.62 mol/s, 7.67 mol/s 和 27.24 mol/s.

关键词: 两个净化单元; 氢网络; 固定净化后氢浓度模型; 给定杂质移除率模型; 多氢源匹配法; 迭代法

中图分类号: TQ 021.8

文献标识码: A

文章编号: 2095-2910(2020)02-0017-06

对于石油炼化企业来说, 氢气是加氢工艺最重要的能源之一, 对用氢系统集成优化研究已成为一种节能降耗的重要途径. 关于具有净化单元的氢网络, 目前主流的设计方法有氢夹点分析法、数学规划法和综合设计方法.

对于氢夹点分析法, ALVES^[1]认为将净化单元放在跨跃夹点的位置是最好的选择; FOO 等^[2]提出一种气体梯级分析的方法得到氢消耗目标值, 并讨论了具有两个净化单元的情况; NG 等^[3]又将之改进用于氢源物流的净化研究; 杨敏博等^[4]在氢夹点技术的基础上, 研究了在不同提纯浓度下提纯回用过程的夹点变化规律和趋势; 刘桂莲等^[5]提出通过图解法确定最优提纯流量和临界提纯流量; YANG 等^[6]提出一种不需迭代运算的具有净化过程氢网络集成的图解法; DAI 等^[7]提出一种图解方法, 用于单杂质氢网络的净化物流浓度和流量的优化. 氢夹点分析法结合图形说明问题, 易于理解, 但只能处理较简单的单杂质系统.

对于数学规划法, LIAO 等^[8]运用此方法给出具有一个净化单元的氢网络目标值; WANG 等^[9]建立了一种数学模型, 将总能量消耗作为优化的目标函数. 对于具有净化单元的多杂质氢网络, LIAO 等^[10]通过数值计算, 从材料选择、压力比和网络参数三方面揭示了净化器对氢气网络的影响. WEI 等^[11]运用数学规划法对氢网络的纯氢消耗进行了优化, 并验证了所得网络结构的扰动能力. 需要说明的是, PRAKASH^[12]提出一种单杂质水网络的设计方法, 对建立的流量—杂质负荷曲线图进行分析, 向一过程分配源水流时采用邻近算法, 即由刚好高于和刚好低于该过程入口杂质浓度的两股源水流来满足. 数学规划法需建立数学模型并求解, 方法较为复杂.

对于综合分析方法, 潘春晖等将邻近算法的设计思想用于设计单杂质氢网络, 提出了互补源物流的概念和多氢源匹配法^[13]; 提出一种迭代方法来设计具有净化单元的氢网络^[14]; 之后将之用于设计多杂质氢网络的两种净化单元模型, 并得到较优的网络结构^[15]; 最近又提出一种合理的确定满足过程执行顺序的方法来设计具有净化单元的多杂质氢网络, 得到了更优的设计结果. 综合分析方法设计过程简单, 但需依赖设计者的经验.

在氢网络系统优化的研究中, 对于具有一个净化单元的氢网络系统已取得显著的成果, 而对于具有两个净化单元的氢网络系统研究目前还少有报道. 本文运用多氢源匹配法和迭代法进行具有两个净化单元的氢网络设计研究.

1 两个净化单元模型

石油炼化企业中的氢网络主要包括产氢过程、耗氢过程和净化单元等. 将氢网络中各耗氢过程的入口物流称为需求物流. 需额外耗资制备和购买的源物流称为外部源物流, 耗氢过程产生的仍具有一定氢浓度的源

物流称为内部源物流. 净化单元的作用就是将浓度较低的氢源物流通过净化得到可再利用的较高浓度的氢源物流. 氢净化单元的入口物流称为净化前源物流. 两出口物流中, 氢浓度较高可以供耗氢过程使用的源物流称为净化后源物流, 另一氢浓度很低的出口物流一般作为燃料气. 净化单元的相关参数包括入口物流及各出口物流的杂质浓度 C_{in} , C_{reg} , C_r 和流量 F_{in} , F_{reg} , F_r , 其中下标 in , reg 和 r 分别代表净化单元入口源物流、净化后源物流和燃料气. 按照流量平衡和杂质负荷平衡可得式 (1) 和式 (2). 净化单元的氢回收率 HR 和杂质移除率 IR , 可分别由式 (3) 和式 (4) 来确定. 对于具有净化单元的氢网络, 按照对净化单元的处理可分给定杂质移除率模型(已知 HR 和 IR)和固定净化后浓度模型(已知 HR 和 C_{reg}).

$$F_{in} = F_{reg} + F_r \quad (1)$$

$$F_{in} C_{in} = F_{reg} C_{reg} + F_r C_r \quad (2)$$

$$HR = \frac{F_{reg}(1 - C_{reg})}{F_{in}(1 - C_{in})} \quad (3)$$

$$IR = \frac{F_r C_r}{F_{in} C_{in}} \quad (4)$$

为了进一步提高氢资源利用率, 在设计具有一个净化单元的氢网络的基础上, 再增加一个净化单元进行研究. 进入第一个净化单元的入口物流称为第一个净化前源物流 $S_{in,1}$. 出口物流中, 较高浓度的氢物流为第一个净化后源物流 $S_{reg,1}$, 而另一较低浓度的氢物流, 对于具有一个净化单元的氢网络则将之作为燃料气. 燃料气中仍具有一定的氢含量, 为了提高氢的利用率, 再加入一个净化单元, 将之作为第二个净化前源物流 $S_{in,2}$ 进行净化, 从而得到可利用的第二个净化后源物流 $S_{reg,2}$ 和氢浓度更低的燃料气 S_r , 如图 1 所示.

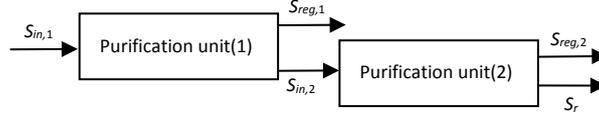


图 1 两个净化单元模型示意图

2 设计方法

2.1 多氢源匹配法

本方法在文献[14]方法的基础上加入了两个净化后源物流. 按照需求物流极限浓度由小到大的顺序依次满足执行. 当向用氢过程分配源物流时, 若需求物流的杂质浓度与一内部源物流相同时, 则最先分配该内部源物流. 否则, 优先选择杂质浓度与需求物流最接近的较大 (higher concentration source, HCS) 和较小 (lower concentration source, LCS) 的两个源物流进行匹配来满足该需求物流. 此时若存在内部源物流的量不够用的情况, 则进行源物流的多次匹配来满足需求物流, 源物流匹配量的计算方法如下.

由流量平衡与杂质负荷平衡可得到:

$$\frac{F_{d,i}}{C_{sh} - C_{sl}} = \frac{F_{sh,i}}{C_d - C_{sl}} = \frac{F_{sl,i}}{C_{sh} - C_d} \quad (5)$$

其中, C_d 和 $F_{d,i}$ 分别为需求物流的杂质浓度和流量, C_{sh} 和 $F_{sh,i}$ 分别为 HCS 的杂质浓度与分配量, C_{sl} 和 $F_{sl,i}$ 分别为 LCS 的杂质浓度和分配量. 由于 HCS 和 LCS 的流量不一定都满足式 (5), 所以将三个物流中起到定量作用的物流称为定量物流. 定量物流与下式中的 DSR (确定性物流的流量-浓度差比例) 相对应.

$$DSR = \min\left[\frac{F_d}{C_{sh} - C_{sl}}, \frac{F_{sl}}{C_{sh} - C_d}, \frac{F_{sh}}{C_d - C_{sl}}\right] \quad (6)$$

由式 (5) 与式 (6) 可得:

$$\begin{cases} F_{d,i} = DSR \times (C_{sh} - C_{sl}) \\ F_{sl,i} = DSR \times (C_{sh} - C_d) \\ F_{sh,i} = DSR \times (C_d - C_{sl}) \end{cases} \quad (7)$$

若需求物流为定量物流时, 说明两股源物流匹配可满足该需求物流, 否则需多次源物流匹配才能满足.

2.2 迭代法

在文献[14]提出的迭代法的基础上加入了两个净化后源物流。

(1) 对于固定净化后氢浓度模型，首先假设净化后源物流的量足够大，将之用于第一次迭代。对于给定杂质移除率模型，首先将设计氢回用网络得到未回用的源物流合并进行净化，用于估算两个净化后源物流的浓度，其量待定，将之用于第一次迭代，按照优先满足极限杂质浓度较小的需求物流的原则来满足各需求物流；

(2) 运用上面的方法来设计氢网络，从而确定出未回用的内部源物流及两个净化后源物流的用量 $F_{reg,1}$ 和 $F_{reg,2}$ ；

(3) 比较未回用内部源物流全部净化后的量 $F_{reg,1}^{total}$ 与 $F_{reg,1}$ 的大小，分两种情况进行后续设计：

(I) 当 $F_{reg,1}^{total} < F_{reg,1}$ 时，将 $F_{reg,1}^{total}$ 作为下一次迭代时净化后源物流的量的初值，继续迭代，直至相邻两次迭代所得净化后源物流的量收敛为止；

(II) 当 $F_{reg,1}^{total} \geq F_{reg,1}$ 时，选取杂质浓度较低的未回用的源物流用于净化。对于固定净化后氢浓度模型，将 $F_{reg,1}$ 作为下一次迭代的净化后源物流的量的初值，只需几次迭代即可得到最终设计。对于给定杂质移除率模型，将 $F_{reg,1}$ 作为最终设计的净化后源物流的用量，只需一次迭代就能得到最终设计。设计过程见图 2。

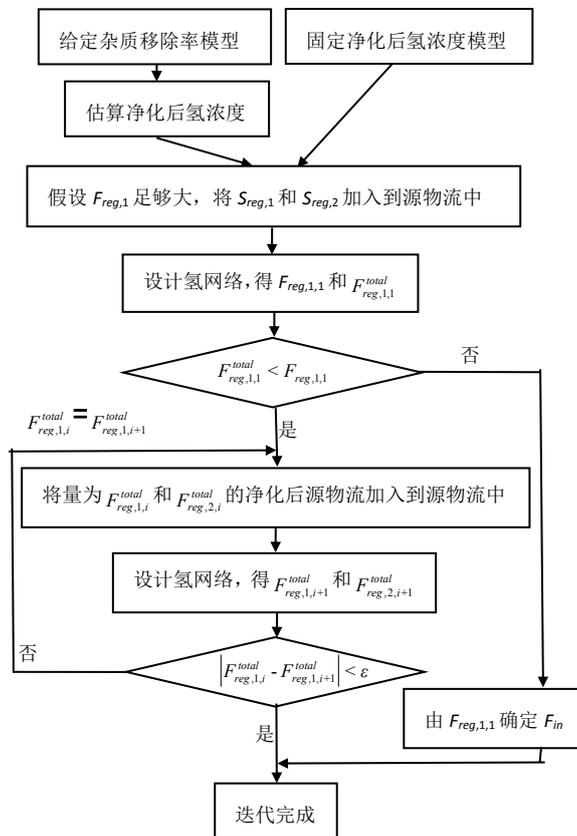


图 2 氢网络设计过程

3 实例研究

3.1 固定净化后氢浓度模型

采用文献[15]中的例子，对其做进一步设计研究，极限数据见表 1，两个净化单元的参数都为：杂质摩尔百分比浓度 $x_{reg} = 2\%$ ，氢回收率 $HR = 95\%$ ，为固定净化后氢浓度模型。下面运用多氢源匹配法与迭代法相结合的方法进行设计。

第一次迭代：因两个净化单元得到的净化后源物流 $S_{reg,1}$ 与 $S_{reg,2}$ 的杂质浓度相同，所以可合并置于源物流中用于设计。设计前，因净化后源物流的量未知，所以首先假设其量足够大，运用多氢源匹配法^[14]对该实例进行设计。

按照优先满足极限杂质浓度较小的需求物流的原则，满足需求物流的顺序为： D_1 ， D_2 ， D_4 和 D_3 。

对于需求物流 D_1 ，其极限流量为2 495 mol/s，与当前可用源物流按照杂质浓度由小到大的顺序为： $S_{external}$ （外部源物流）， S_{reg} ， S_5 ， D_1 ， S_6 ， S_1 ， S_2 ， S_4 ， S_3 。显然与 D_1 匹配的两个源物流LCS与HCS分别为 S_5 和 S_6 ，但 S_6 的量415.8 mol/s不够，将之全部回用，与之匹配回用的 S_5 的量为20.47 mol/s，第一次匹配完成， S_5 的剩余量为603.33 mol/s；接着进行第二次匹配，匹配的两个源物流分别为 S_5 和 S_1 ，但 S_5 的剩余量也不够，将之全部回用，与之匹配回用的 S_1 的量为1332.49 mol/s，第二次匹配完成， S_1 的剩余量为469.41 mol/s；接着进行第三次匹配，匹配的两个源物流分别为 S_{reg} 和 S_1 ，用量分别为29.98 mol/s和92.93 mol/s。至此，经过三次匹配源物流满足了 D_1 。

对于满足需求物流 D_2 ， D_4 和 D_3 ，与以上满足 D_1 的方法相同，过程略。当所有需求物流均得到满足后，未回用的内部源物流只有流量为73.72 mol/s的 S_3 ，将之全部用于净化，得到 $F_{reg,1}^{total} = 50.02$ mol/s， $F_{reg,2}^{total} = 2.50$ mol/s。因两股净化后源物流的杂质浓度相同，将之合并得 $F_{reg}^{total} = 52.52$ mol/s，而净化后源物流的用量为 $F_{reg} = 240.02$ mol/s。因 $F_{reg}^{total} < F_{reg}$ ，所以将流量为 $F_{reg}^{total} = 52.52$ mol/s的净化后源物流作为下一次迭代的初值进行设计，设计方法与以上相同，经过六次迭代的结果见表2，可以看出，第六次迭代的 S_{reg} 的用量收敛，说明经过六次迭代可得到最终设计。

表1 实例的极限数据

物流	流量 (mol/s)	浓度(mol%)
D_1	2 495.00	19.39
D_2	180.20	21.15
D_3	720.70	24.86
D_4	554.40	22.43
$S_{external}$		5.00
S_1	1 801.90	25.00
S_2	138.60	25.00
S_3	457.40	30.00
S_4	346.50	27.00
S_5	623.80	7.00
S_6	415.80	20.00

表2 固定净化后氢浓度模型实例的迭代设计（单位：mol/s）

结果流量	再利用设计	迭代一	迭代二	迭代三	迭代四	迭代五	迭代六
$F_{external}$	268.82	0.00	209.99	192.04	193.57	193.44	193.45
F_{reg}		240.02	52.52	68.56	67.18	67.30	67.29
未回用的内部源物流总流量	102.52	73.72	96.22	94.29	94.46	94.44	94.45
$F_{in,1}$		73.72	96.22	94.29	94.46	94.44	94.45
$F_{reg,1}$		50.02	65.29	63.99	64.10	64.09	64.09
$F_{r,1}$		23.70	30.93	30.31	30.36	30.36	30.36
$F_{in,2}$		23.70	30.93	30.31	30.36	30.36	30.36
$F_{reg,2}$		2.50	3.26	3.20	3.20	3.20	3.20
$F_{r,2}$		21.19	27.66	27.11	27.16	27.15	27.15
F_{reg}		52.52	68.56	67.18	67.30	67.29	67.29
F_r		21.19	27.66	27.11	27.16	27.15	27.15

最终设计的外部源物流的用量 $F_{external}$ 为193.45 mol/s，净化后源物流的用量为67.29 mol/s，未回用的内部源物流只有流量为94.45 mol/s的 S_3 。将之经过两个净化单元得到的 $S_{reg,1}$ 和 $S_{reg,2}$ 的量分别为64.09 mol/s和

3.20 mol/s, 燃料气排放量为 27.15 mol/s. 最终设计见图 3. 文献[15]中具有一个净化单元的氢网络的设计结果为: 外部源物流的用量为 196.77 mol/s, 未回用的内部源物流有 94.8 mol/s 的 S_3 , 净化后源物流的量为 64.33 mol/s, 燃料气排放量为 30.47 mol/s. 通过比较说明, 本设计与文献[15]中的具有一个净化单元的设计相比, 虽然净化后源物流用量增加了 5%, 但外部源物流用量和燃料气排放量分别降低了 2%和 11%, 说明在具有一个净化单元的氢网络中再加入一个净化单元后的设计, 节能减排的成效是很显著的.

3.2 给定杂质移除率模型

第一个净化单元的已知参数为: 氢回收率 $HR = 89.5\%$ 、杂质移除率 $IR = 89.0\%$, 第二个净化单元的参数为: 氢回收率 $HR = 96.7\%$ 、杂质移除率 $IR = 98.6\%$. 在设计前, 由两个净化单元得到的净化后源物流的杂质浓度都未知, 所以假设将只考虑回用的设计中未回用的内部源物流进行净化, 由式(1)~(4)估算出两个净化后源物流的浓度, 其量待定, 将之作为第一次迭代的初值, 运用与以上相同的方法进行设计. 只需一次迭代就得到了最终设计.

最终设计的外部源物流的用量为 193.55 mol/s, 净化后源物流 $S_{reg,1}$ 和 $S_{reg,2}$ 的用量分别为 67.62 mol/s 和 7.67 mol/s, 未回用的内部源物流为流量 102.53 mol/s 的 S_3 . 将之经过两个净化单元得到的 $S_{reg,1}$ 和 $S_{reg,2}$ 的量分别为 67.62 mol/s 和 7.67 mol/s, 燃料气排放量为 27.24 mol/s. 最终设计见图 4.

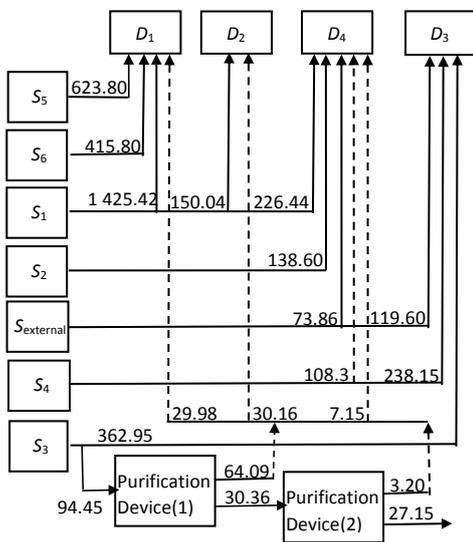


图 3 固定净化后氢浓度模型氢网络设计图

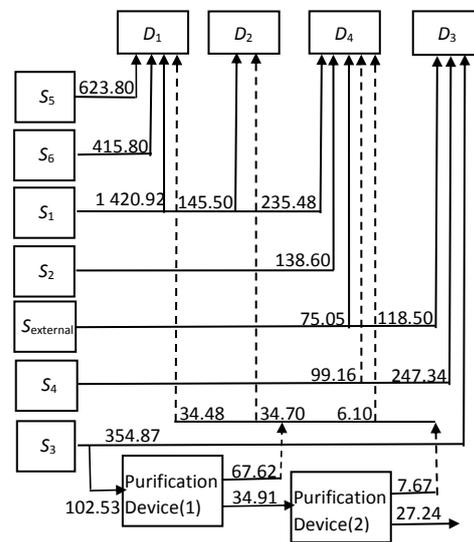


图 4 给定杂质移除率模型氢网络设计图

4 结论

对于具有两个净化单元的氢网络进行了研究, 给出了两个净化单元模型, 运用满足过程时最节氢的多氢源匹配法和迭代法设计具有两个净化单元的两种模型的氢网络, 从理论上讲, 可得到外部源物流消耗目标值. 对文献中实例的研究结果表明, 具有两个净化单元的氢网络设计与具有一个净化单元的氢网络设计相比, 节能减排的成效是很显著的.

参考文献:

- [1] ALVES J J. Analysis and design of refinery hydrogen distribution systems[D]. Manchester: University of Manchester Institute of Science and Technology, 1999.
- [2] FOO D C Y, MANAN Z A. Setting the minimum utility gas flow rate targets using cascade analysis technique[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(17): 5986-5995.
- [3] NG D K S, FOO D C Y, TAN R R. Automated targeting technique for single-impurity resource conservation networks. Part 2: Single-pass and partitioning waste-interception systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(16): 7647-7661.
- [4] 杨敏博, 冯霄. 提纯回用氢网络的夹点变化规律[J]. 化工学报, 2013, 64(12): 4544-4549.
- [5] 刘桂莲, 王颖佳. 考虑提纯能耗的氢网络提纯优化[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2016, 56(7): 717-722.
- [6] YANG M B, FENG X, LIU G L. A unified graphical method for integration of hydrogen networks with purification reuse[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(7): 891-896.

- [7] DAI W, SHEN R, ZHANG D, et al. The integration based method for identifying the variation trend of fresh hydrogen on sumption and optimal purification feed[J]. Energy, 2017, 119(15): 732-743.
- [8] LIAO Z W, RONG G, WANG J D, et al. Rigorous algorithmic targeting methods for hydrogen networks - Part II: Systems with one hydrogen purification unit[J]. Chemical Engineering Science. 2011, 66(5): 821-833.
- [9] WANG Y F, WU S D, FENG X, et al. An energy-based approach for hydrogen network integration energy[J]. Energy, 2015, 86: 514-524.
- [10] LIAO Z W, TU G, LOU J Y, et al. The influence of purifier models on hydrogen network optimization: Insights from a case study[J]. Hydrogen Energy. 2016, 41(10): 5243-5249.
- [11] WEI L L, LIAO Z W, JIANG B B, et al. Automatic design of multi-impurity refinery hydrogen networks using mixing potential concept[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2017, 56: 6703-6710.
- [12] PRAKASH R, SHENOY U V. Targeting and design of water networks for fixed flowrate and fixed contaminant load operations [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60 (1): 255-268.
- [13] 潘春晖,王焕云,张翠英.运用多氢源匹配法设计氢分配网络[J].化学工程,2012,40(6):18-22.
- [14] 潘春晖,王焕云,马力,等.具有净化单元氢网络的迭代设计方法[J].化工学报,2013,64(6):2153-2159.
- [15] 潘春晖,王焕云,郭琳琳.具有净化单元的多杂质氢网络模型的集成[J].计算机与应用化学,2017,34(8):613-620.

The Design of Hydrogen Network with Two Purification Units

PAN Chun-hui¹, WANG Huan-yun², ZHANG Hao-ran¹

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou ,Hebei 061001, China;
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou ,Hebei 061001, China)

Abstract: The design of hydrogen network with two purification units was done by using the matching method with multiple hydrogen sources and the iterative method, and the target value of the external source consumption could be obtained theoretically. The example study of the model of fixed purified hydrogen concentration shows that, the external source consumption and the fuel gas emission were reduced by 2% and 11% respectively although the purified source consumption was increased by 5%. The results showed that energy conservation and emission reduction effect was greater with the second purification unit added in hydrogen network design than that of one purification unit. The hydrogen network with the model of given contaminant removal rate was also studied. The consumptions of external source, purified source $S_{reg,1}$, $S_{reg,2}$ and the fuel gas emission were 193.55 mol/s, 67.62 mol/s, 7.67 mol/s and 27.24 mol/s respectively.

Key words: two purification units; hydrogen network; model of fixed purified hydrogen concentration; model of given contaminant removal rate; matching method with multiple hydrogen sources; iteration method

收稿日期: 2020-04-09

基金项目: 沧州师范学院校内自然科学基金项目“炼厂氢网络中如何减少管路连接数的研究”, 编号: xnjj1905; 沧州师范学院滨海环境与生态科研创新团队, 编号: cxttl1904.

作者简介: 潘春晖(1968-), 男, 河北南皮人, 沧州师范学院化学与化工学院教授, 研究方向: 化工系统优化.

[责任编辑: 尤书才 武玉琳]