

多杂质氢系统网络设计

丁晔, 冯霄

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为将目前氢网络设计方法主要采用的单杂质系统网络设计规则推广至多杂质系统网络,在考虑了杂质浓度对系统影响的基础上,给出了多杂质氢系统网络的设计规则和设计步骤. 4 条设计规则是针对氢源、氢阱与夹点的相对位置来确定不应存在的匹配. 为了确定不同杂质源阱间能否匹配,提出了不同杂质源阱间匹配的混合规则,即氢源中至少应存在一股氢源的各种杂质浓度乘积小于或等于氢阱中对应的各杂质浓度乘积,源阱间才能进行匹配. 多杂质氢系统设计的方法考虑了杂质对网络设计的影响,并通过氢气网络实例进行了验证.

关键词: 多杂质;氢网络;设计规则;混合规则

中图分类号: TQ021.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)08-0127-05

Design for Hydrogen Network with Multiple Impurities

DING Ye, FENG Xiao

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The methods of designing hydrogen network are based on the rules for single impurity systems nowadays. The design rules and procedures for hydrogen network with multiple impurities are presented where the influence of impurity concentrations on the system is taken into account. Considering the relative position of hydrogen sources and sinks with the pinch point, four design rules are proposed to decide the unreasonable matches. To determine whether sources and sinks can be matched, the mixing rules are proposed, i. e. if there is at least a source in which the product of all the impurity concentrations is less than or equal to sink j's product of all the impurity concentrations, the sources and sink j can be matched. A case study validates the strategy.

Keywords: multiple impurities; hydrogen network; design rule; mixing rule

随着原油的重质化、油品产品的深度精制和无
害化,以及化工向下游的精细化发展,氢气作为一种
原料资源的作用将愈显重要. 目前,国内外炼油厂对
氢气的需求都在急剧增加,而炼厂氢气却无法满
足需求^[1],这严重影响了石油炼制企业油品的品质和
产量. 因此,优化氢气网络、提高氢气利用率、节约氢
气消耗具有十分重要的意义.

氢网络的集成方法目前主要有两种:夹点技
术^[2-4]和数学规划法^[5-6]. 数学规划法便于处理复杂
系统,能有效地优化系统并同时得到目标值和相应
的网络,但是模型求解过程复杂,无法保证全局最优
解,且工程师的经验和判断难以介入求解过程,所以
在工业上的应用不广. 夹点技术具有物理意义明确、
能直观显示和确定系统的新鲜源目标值的特点,且
设计过程的可视化性能好,便于工程师的调整,在实
际情况下应用较多. 文献[2]首先将夹点技术转移到
氢资源的优化配置上来,但是这种方法需要进行多
次迭代,计算效率低;文献[3]在研究质量交换网络
的基础上提出一种分析氢网络夹点的方法;文献[4]
将文献[2]方法推广到多杂质氢网络系统,提出一种
计算多杂质氢网络最小公用工程用量的新方法——
多杂质赤字率夹点法;文献[7]对多杂质质量交换

收稿日期: 2009-12-24. 作者简介: 丁晔(1974—),女,硕士生;冯霄(联系人),女,教授,博士生导师. 基金项目: 国家
自然科学基金资助项目(50875057).

网络赤字率方法进行改进,提高了计算效率。

氢夹点技术只能求出最小公用工程用量,没有给出多杂质网络设计的具体方法。当前氢网络的设计主要采用单杂质系统网络设计规则^[8-9],并没有专门的多杂质网络设计规则。本文在考虑了杂质浓度对系统影响的基础上,给出了多杂质网络的设计规则,并且为了确定不同杂质源阱间能否匹配,提出了不同杂质源阱间匹配的混合规则。

1 多杂质赤字率方法

1.1 多杂质赤字率夹点法

在氢剩余率的基础上,多杂质赤字率夹点法^[4]提出了杂质赤字率 D_1 的概念,即在给定的流率下,杂质在复合曲线图上的净累积率

$$D_1 = \int_0^F (y_{SK} - y_{SR}) dF \quad (1)$$

式中: y_{SK} 代表阱物流的浓度; y_{SR} 代表源物流的浓度; F 代表流量。通过对多杂质赤字率图的计算,可以得出夹点和最小公用工程用量,这种方法需要多次迭代计算,计算很复杂。

1.2 多杂质赤字率夹点法的改进方法

在多杂质赤字率夹点法的改进方法^[7]中,分别求出源单元和阱单元各污染物浓度的乘积

$$S_{source,i} = \prod_k S_{source,i,k}, \quad i = 1, \dots, m, \quad k = 1, \dots, n_c \quad (2)$$

$$S_{sink,j} = \prod_k S_{sink,j,k}, \quad j = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, n_c \quad (3)$$

式中: m 表示源单元的数目; n_c 表示污染物的种类数; $S_{source,i,k}$ 表示杂质 k 在源 i 中的浓度; n 表示阱单元的数目; $S_{sink,j,k}$ 表示杂质 k 在阱 j 中的浓度。然后,对浓度乘积 $S_{source,i}$ 和 $S_{sink,j}$ 从小到大排序,将排序值 $R_{source,i}$ 和 $R_{sink,j}$ 分别定义为源和阱的综合评价指标。

按照综合评价指标 R 将源物流和阱物流排序后,通过对杂质赤字率图的计算可以得出夹点和判断系统关键杂质。改进后的多杂质夹点计算方法省去了选择不同杂质排序、多次计算夹点和比较新鲜源消耗的过程,提高了计算效率。

2 多杂质网络设计规则

多杂质赤字率方法不论是在改进前还是改进后,都只是给出了求解系统最小新鲜源用量的具体过程,虽然也能给出大致的网络匹配,但是并没有专门的网络设计规则来进行设计和调优。本文在得出

系统最小新鲜源用量的基础上,下面提出多杂质网络设计的规则。

2.1 问题描述

目前,氢网络系统的夹点集成方法主要集中在单杂质氢网络系统,而在实际生产中,氢源往往含有多种杂质,比如 H_2S 、氮化物(NH_3 、 NO_x)、固体颗粒等,它们不仅影响产品质量,而且还有可能导致催化剂中毒,从而使炼油反应过程无法进行。所以,在实际情况中氢阱可能会对多种杂质的浓度提出一定的要求,而目前的网络设计规则中并没有具体考虑到这种情况。在氢网络中,如果氢阱对氢源的多种杂质浓度都有要求,那么这就需要进行多杂质网络的设计。

多杂质网络设计可以描述如下:给定一系列供氢和用氢过程,各供氢过程提供具有一定流量、氢气浓度和各杂质浓度的含氢物流,各用氢过程对氢气流量、浓度和各杂质浓度有一定的要求,在得出整个系统的最小新鲜氢用量的情况下,对氢气网络进行设计和优化,使新鲜氢用量达到或逼近最小值。

在多杂质氢网络设计过程中将考虑到杂质浓度乘积对匹配的影响,所以属于非线性优化过程。在采用多杂质赤字率法确定最小新鲜氢用量后,就为设计提出了目标。

2.2 网络设计规则

为了设计一个能够满足最小新鲜氢用量和各用氢单元对杂质要求的用氢网络,可以将单杂质系统设计规则^[9]拓展和延伸,得到如下多杂质系统的4条网络设计规则。

规则1:如果对于每种杂质 k ,源 i 都位于夹点下方(不包括夹点),那么此源不能送至燃料气系统。

规则2:如果对于每种杂质 k ,阱 j 都位于夹点上方(不包括夹点),那么此阱不能与新鲜氢系统相连,即不使用新鲜氢。

规则3:如果对于每种杂质 k ,源 i 始终位于夹点下方,阱 j 始终位于夹点上方,那么源 i 和阱 j 的回用不存在。同理,如果对于每种杂质 k ,源 i 始终位于夹点上方,阱 j 始终位于夹点下方,那么源 i 和阱 j 之间的回用不存在,即不能有跨越夹点的匹配。

规则4:提纯装置应穿过夹点^[10]。

2.3 多杂质网络设计的具体做法

优化匹配的具体步骤如下。

(1)采用多杂质赤字率法求出最小公用工程用量作为设计的目标值。

(2)在匹配时参照得到的最小公用工程时的杂

质浓度(流量图以及杂质赤字率曲线),即关键杂质的浓度,或参照改进后按照综合评价指标排序的图,并遵循前面提出的多杂质系统的 4 条网络设计规则,获得初始网络图。

(3)得出初始网络图时,考虑杂质浓度对于网络匹配的影响,对网络进行调优.当一股氢源与一股氢阱匹配时,源中各种杂质浓度应小于阱中所对应的各杂质浓度.如果杂质的影响趋势不同时,应参照氢气浓度做决定.当有多股氢源可以与一股氢阱匹配时,可参照下面提出的不同杂质源阱间匹配的混合规则加以确定.

(4)尽量使用一股氢源满足一股氢阱的需求.

(5)考虑氢源与氢阱之间的压力等级匹配.

(6)网络优化改造的过程中使原有氢网络的结构改动最小.

优化匹配时要考虑的顺序^[8]:首先,为了减少杂质对用氢过程的影响,应当优先考虑系统中循环氢源与氢阱的匹配;其次,为了减少管路连接费用,应当优先考虑同一装置内氢源与氢阱的匹配;最后,考虑不同装置氢源与氢阱的匹配.

2.4 杂质对源阱间匹配的影响

在初步网络设计过程中,可能会存在有多股氢源与一股氢阱匹配,具体分为以下 3 种情况:

(1)多股氢源中,有一股或多股氢源的各种杂质浓度都满足氢阱所对应的各杂质浓度要求;

(2)所有氢源的各种杂质浓度都不满足氢阱所对应的各杂质浓度要求;

(3)有一股或多股氢源的部分杂质浓度满足氢阱所对应的杂质浓度要求,但部分杂质浓度不满足氢阱所对应的杂质浓度要求.

为了确定几股源之间应当如何混合才能与氢阱匹配,提出了不同杂质源阱间匹配的混合规则.

2.5 不同杂质源阱间匹配的混合规则

在初步的网络匹配设计中存在 n 股氢源都能与氢阱 j 匹配时,即氢阱 j 存在 n 股潜在匹配源,这 n 股氢源能否混合后与氢阱 j 匹配,如果不能匹配又该怎么调整,可通过下面的混合规则来解决.

第一步,可分为以下 3 种情况来判断这 n 股源是否可以混合后与氢阱 j 匹配:①如果这 n 股氢源中任意一股氢源的各种杂质浓度乘积都小于或等于氢阱 j 中对应的各杂质浓度乘积,那么这 n 股源可以混合后与氢阱 j 匹配;②如果①不成立,那么在这 n 股氢源中至少应该存在一股源物流 i ,此源 i 中的各种杂质的浓度乘积必须小于或等于氢阱 j 中对应的

各杂质浓度乘积,那么这 n 股氢源混合后也可以与氢阱 j 匹配;③如果不存在这样一股源物流 i ,即这 n 股源中任一股源的各种杂质浓度乘积都大于氢阱 j 中对应的各杂质浓度乘积,那么这 n 股氢源就不可混合后与氢阱匹配.

如果存在 n 股氢源都可能与氢阱 j 匹配时,在这 n 股氢源中至少应存在一股氢源的各种杂质浓度乘积小于或等于氢阱 j 中对应的各杂质浓度乘积,即对于阱 j 来说至少存在一股源满足

$$\prod_k S_{sourcei,k} \leq \prod_k S_{sinkj,k} \tag{4}$$

这样这 n 股氢源就可以与氢阱 j 匹配,称这种情况为这 n 股氢源之间存在着混合优势.式中: $S_{sourcei,k}$ 指的是源 i 中杂质 k ($k=1,\cdots,n_c$) 的浓度; $S_{sinkj,k}$ 指的是阱 j 中杂质 k ($k=1,\cdots,n_c$) 的浓度.

第二步,如果不存在混合优势,就说明这 n 股氢源之间不能混合后与氢阱匹配.对于不存在混合优势的这 n 股源,就要重新调整,去掉原来的一些源并添加新的源进来,以满足混合优势.在这 n 股潜在匹配源中首先考虑删去杂质浓度乘积最大的源,然后选取所有源中杂质浓度乘积较小的源来与氢阱匹配.

最后,检验这些源之间是否满足混合优势以及流量是否满足,如果满足则匹配完成,不满足则再次重复此过程,直到满足为止.

3 应用实例

根据表 1 的数据^[4]可以看出,该氢系统中含有两种杂质:杂质 A 和杂质 H_2S .将两种杂质浓度的乘积排序,可得到如表 1 所示的综合评价指标^[7].

表 1 多杂质氢系统的氢源、氢阱数据

物流	流量 / $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$	$x(H_2S)$ /%	$x(A)$ /%	$x(H_2S)x(A)$ / 10^{-4}	R
SR1	300	0.00	0.01	0.00	1
SR2	262	0.00	9.20	0.00	1
SR3	295	0.21	6.18	1.30	2
SR4	104	1.03	12.34	12.71	3
SC1	122	0.00	7.19	0.00	1
SC2	318	0.10	8.57	0.86	2
SC3	197	1.00	9.00	9.00	3

按照改进后的多杂质赤字率的方法,可以求出当公用工程流量减小到 26.7 mol/s 时,杂质赤字率曲线上将会出现夹点.出现夹点时相应的杂质流量(浓度图)和杂质赤字率如图 1 和图 2 所示.根据前面

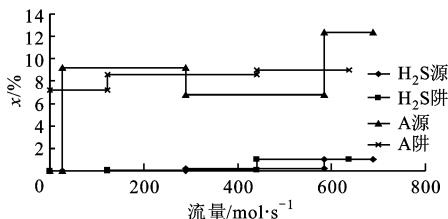


图1 具有最小公用工程消耗的杂质曲线

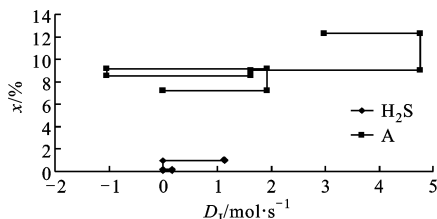


图2 具有最小公用工程消耗的赤字率曲线

提出的多杂质氢网络的设计规则,参照具有最小公用工程消耗的杂质曲线,可得初始网络图,见图3。

在初始网络图中,能看出阱 SC1 可以有两股源 SR1 和 SR2 与其匹配。SR1 和 SR2 的杂质浓度乘积都是 0,等于 SC1 的杂质浓度乘积,所以 SR1 和 SR2 满足混合规则。阱 SC2 可以有两股源 SR2 和 SR3 与其匹配。对于 SR2 来说,杂质 H₂S 和 A 的浓度乘积小于 SC2 的杂质浓度乘积,所以 SR2 和 SR3 满足混合规则。阱 SC3 可以有两股源 SR3 和 SR4 与其匹配。对于 SR3 来说,杂质 H₂S 和 A 的浓度乘积小于 SC3 的杂质浓度乘积,所以 SR3 和 SR4 满足混合规则。根据多杂质氢网络设计规则设计出的网络和文献[4]相同,公用工程用量也满足前面求出的最小公用工程用量。

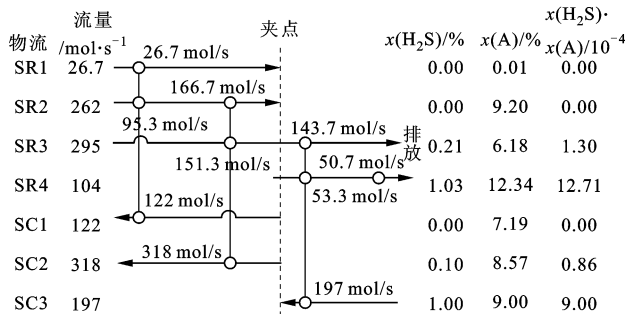


图3 网络匹配图

4 结论

在根据多杂质氢系统综合评价指标确定出多杂质系统新鲜氢目标值的基础上,本文提出了多杂质

网络的设计规则. 为了确定不同杂质源阱间能否匹配,提出了不同杂质源阱间匹配的混合规则. 根据设计规则 and 具体设计步骤可以得到多杂质网络的初始设计,并运用混合规则来判断初始设计的匹配是否合适,如不合适则根据混合规则对其进行调整. 多杂质网络设计的方法考虑了杂质对网络设计的影响,按照这种设计方法得出的结果能够达到或者逼近最小公用工程目标. 由于单杂质系统是多杂质系统的一个特例,故此方法也可适用于单杂质系统。

参考文献:

- [1] 唐明元, 刘桂莲, 冯霄. 利用氢夹点图解法分析某炼厂的氢网络[J]. 华北电力大学学报, 2007, 34(2): 48-51.
- [2] TANG Mingyuan, LIU Guilian, FENG Xiao. Analysis of refinery hydrogen network using graphical hydrogen pinch method [J]. Journal of North China Electric Power University, 2007, 34(2): 48-51.
- [3] ALVES J J, TOWLER G P. Analysis of refinery hydrogen distribution systems [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(23): 5759-5769.
- [4] EL-HALWAGI M M, GABRIEL F, HARELL D. Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(19): 4319-4328.
- [5] ZHAO Z, LIU G, Feng X. The integration of the hydrogen distribution system with multiple impurities [J]. Chem Eng Res Des, 2007, 85(A9): 1295-1304.
- [6] HALLALE N, LIU F. Refinery hydrogen management for clean fuels production [J]. Advances in Environmental Research, 2001(6): 81-98.
- [7] LIU F, ZHANG N. Strategy of purifier selection and integration in hydrogen network [J]. Chem Eng Res Des, 2004, 82(A10): 1315-1330.
- [8] 丁晔, 冯霄, 刘桂莲. 多杂质质量交换网络赤字率方法的改进[J]. 华东理工大学学报, 2009, 35(4): 521-524.
- [9] DING Ye, FENG Xiao, LIU Guilian. Improved method of mass-exchange network with multiple impurities deficit diagram [J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2009, 35(4): 521-524.
- [10] 赵振辉, 冯霄, 刘永忠, 等. 氢气网络系统的夹点分析与匹配优化 [J]. 化工进展, 2008, 27(2): 261-264.
- [11] ZHAO Zhenhui, FENG Xiao, LIU Yongzhong, et al. Pinch point analysis and optimization of hydrogen network [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(2): 261-264.

[9] 冯霄. 氢夹点原理及其应用 [J]. 石油和化工节能, 2006(5):10-13.
FENG Xiao. Principles and applications of hydrogen pinch [J]. Petroleum and Chemical Energy Conservation, 2006(5):10-13.

[10] NICK H, IAN M, DENNIS V. Practical advances in petroleum processing [M]. New York, USA: Springer, 2006:819-840.

(编辑 杜秀杰)

[优秀博士论文摘登]

电化学合成聚吡咯膜的电学性能与应用

作者: 王杰; 导师: 徐友龙
单位: 西安交通大学电子与信息工程学院

聚吡咯(PPy)不仅具有优异的电性能和电化学性能,而且具有合成容易、价格低廉和环境友好等优势,被认为是一种具有广阔应用前景的电子导电高分子(ECP)材料.大量研究表明,PPy性能容易通过制备条件进行“剪裁”,在各种制备方法中,电化学法兼具原位成膜的便利和膜厚易控制的优势.本文在多种电极(钽、铜和铝阳极体)表面原位电合成PPy膜,着重研究聚合条件对PPy的结构和电化学性能的影响,探索其在超级电容器、防腐和聚合物铝电解电容器的应用.

(1)在钽电极上实现了0℃下高密度PPy(HD-PPy)的大电流($10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)制备,获得的PPy膜的密度为 $1.42\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.该密度值和目前报道的在-40℃用低电流密度($0.02\sim0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)时得到的值相当,而本文的制备方法具有容易实现、周期短和成本低的优势,因此更具有应用价值.结构研究表明,HD-PPy的形成机理是高电流密度导致了平面型二维分子链结构的形成,其室温电导率高达 $200\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,比通常的PPy膜具有更优异的热稳定性和能显著地阻碍离子传输.

(2)为了实现无模板法合成特殊微/纳结构的PPy,研究了溶液pH值和电流密度对PPy结构和形貌的影响.在pH=9的溶液中采用大电流密度($>3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)首次合成了具有微/纳结构羊角状的PPy(h-PPy),其形成机理可能是在高电流密度下形成了一种非平面型的二维分子链结构.h-PPy不仅具有高比表面积和高结晶度,并且室温电导率达到 $90\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,与之相比,在该pH下用小电流密度合成的常见椰菜花形状PPy的室温电导率小于 $10\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

(3)为了提高PPy电极材料的充放电速率和电位窗,采用了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT)表面修饰PPy.由于协同效应,PEDOT/PPy复合物具有比单一材料更高的比容量和充放电速率,并具有PEDOT的高电位窗(1V).特别是在h-PPy表面获得的多孔PEDOT/h-PPy双层复合物,由于多孔结构有利于电解液的扩散,其比容量达到 $290\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 并具有快速的充放电性能.在浓硫酸/浓硝酸中超声振荡单壁碳纳米管(SWNTs),获取长度小于100 nm并高度离子化的功能化单壁碳纳米管(F-SWNTs),进一步电化学制备了颗粒尺寸约为100 nm的PPy/F-SWNTs复合物.其比容量达到 $230\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,电荷转移电阻极低(小于 $0.05\text{ }\Omega$),且在电位窗0.8 V下具有稳定的循环性能.通过正交实验优化制备条件,获得了多孔的PPy膜,其电化学性能可以进一步通过掺杂离子剪裁:PPy-Cl具有高比容量,可达到 $270\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,PPy-TOS(对甲基苯磺酸根)具有快速充放电能力,并都具有稳定的循环性能.为了提高基于PPy的多孔电极的面积比容量,提出了用多次聚合法制备多孔PPy-Cl和PPy-TOS厚膜,其面积比容量高达 $5\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$,且质量比容量未随膜厚增加而明显降低.

(4)在金属铜电极表面预先电合成PPy-C₂O₄衬底层,实现了在铜电极上电化学制备HD-PPy和PPy-DBS膜.在质量分数为3.5的NaCl溶液中的防腐性能测试表明,由于有效的物理阻隔作用,HD-PPy电极的腐蚀电流比LD-PPy低1个数量级.与PPy-C₂O₄和PPy-TOS相比,PPy-DBS的有效保护时间为其3倍以上,腐蚀电流低2个数量级,原因在于DBS体积较大而固定在PPy网格内,通过对腐蚀离子(Cl⁻)和C₂O₄²⁻的静电排斥作用,既可以阻碍Cl⁻穿透PPy膜而腐蚀金属基底,也可以阻碍C₂O₄²⁻从膜中逃逸而长时间维持电极的“自愈”能力.

(5)通过在铝阳极体表面用高锰酸钾氧化吡咯单体制备一层导电衬底层以及控制氧化剂浓度和相应的浸渍次数,掌握了在绝缘铝阳极体表面均匀现场电化学被覆PPy的关键技术,采用有效的阻隔材料和优化的电流方案缩短电化学聚合时间突破了该类电容器漏电流大的瓶颈问题.