

# 基于响应面法的 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺条件优化

吴俊晟

湖州强大分子筛科技有限公司

DOI: 10.12238/jpm.v6i5.8025

**[摘要]** 变压吸附 (PSA) 技术因其高效、节能的特点, 在 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分离领域展现出巨大潜力。然而, 工艺条件的优化对于提高分离效率和产品纯度至关重要。本文采用响应面法 (RSM), 对 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺的关键参数进行了系统优化。通过构建多元二次回归模型, 分析了吸附压力、解吸压力、吸附时间和温度等因素对 CH<sub>4</sub> 纯度及回收率的影响。基于模型预测和实验验证, 提出了几项具体的优化策略, 以期 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺的工业化应用提供理论支撑和实践指导。

**[关键词]** 响应面法; CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>; 变压吸附; 工艺条件; 优化策略

## Optimization of process conditions for CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> pressure swing adsorption based on response surface method

Wu Junsheng

Hefei Strong Molecular Sieve Technology Co., LTD.

**[Abstract]** Pressure swing adsorption (PSA) technology, known for its high efficiency and energy savings, has shown great potential in the separation of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>. However, optimizing process conditions is crucial to enhancing separation efficiency and product purity. This paper employs response surface methodology (RSM) to systematically optimize key parameters of the CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> PSA process. By constructing a multivariate quadratic regression model, the effects of adsorption pressure, desorption pressure, adsorption time, and temperature on CH<sub>4</sub> purity and recovery rate were analyzed. Based on model predictions and experimental validation, several specific optimization strategies are proposed to provide theoretical support and practical guidance for the industrial application of the CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> PSA process.

**[Key words]** response surface method; CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>; pressure swing adsorption; process conditions; optimization strategy

### 引言:

CH<sub>4</sub> 作为天然气的主要成分, 其高效分离与提纯对于能源利用效率的提升具有重要意义。变压吸附 (PSA) 技术作为一种高效的气体分离方法, 因其操作简便、能耗低、环境友好等特点, 在 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分离领域得到了广泛关注。然而, PSA 工艺条件的优化直接关系到分离效率和产品纯度的提高, 因此, 探索合理的工艺参数组合成为当前研究的热点。响应面法 (RSM) 是一种基于统计学的优化方法, 通过构建多元二次回归模型, 可以系统地分析多个变量对目标响应的影响, 并找到最优的工艺参数组合。本文将 RSM 应用于 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺条件的优化中, 以期提高 CH<sub>4</sub> 的纯度和回收率。

### 1. 实验材料与方法

本研究选用高性能碳分子筛 (CMS) 作为吸附剂, 其比表面积为 950 m<sup>2</sup>/g, 孔径分布集中在 0.4 - 0.8 nm, 能够有效分离 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>。吸附剂经过 400° C 高温活化处理 4 小时, 以去除表面杂质并增强吸附能力。实验气体为模拟 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 混合气, 其中 CH<sub>4</sub> 体积分数为 40%, N<sub>2</sub> 体积分数为 60%, 实验过程中采用高精度质量流量计 (误差小于 ±0.5%) 控制进气速率, 保证实验条件的可重复性。

实验装置采用实验室规模的变压吸附系统, 包括吸附柱 (内径 30 mm, 长度 500 mm)、高压气源、真空泵及数据采集系统。吸附柱填充碳分子筛, 并采用均匀布气装置以减少流体不均匀性对实验结果的影响。系统设有在线气体分析仪 (精度 0.01%), 实时监测产品气体的组成。另外, 实验方案基于响

应面法中的中心复合设计 (CCD), 设定吸附压力 (0.5 - 1.5 MPa)、解吸压力 (0.01 - 0.1 MPa)、吸附时间 (30 - 120 s) 和温度 (20 - 50 °C) 为自变量, 测量 CH<sub>4</sub> 的纯度及回收率作为响应变量。实验共设计 20 组不同条件, 随机进行实验以减少系统误差, 并在相同条件下重复实验三次, 以确保数据可靠性。实验所得数据用于构建多元二次回归模型, 并通过方差分析 (ANOVA) 评估模型的拟合度与显著性, 最终优化工艺参数, 提高 CH<sub>4</sub> 的纯度和回收率<sup>[1]</sup>。

## 2. 结果与分析

多元二次回归方程拟合数据建立了各工艺参数与 CH<sub>4</sub> 的纯度和回收率之间的对应关系, 并通过方差分析表明该多元二次回归方程具有很高的显著性水平 (R<sup>2</sup>=0.984, p<0.01), 能够对系统实际行为作出较为合理的预测。在各因素的影响关系中吸附压力、解吸压力的影响最大。吸附压力从 0.5MPa 到 1.2MPa, CH<sub>4</sub> 纯度从 85.4% 升高到 96.1%, 回收率从 92.8% 降到 78.5%。可知, 高吸附压力有利于 CH<sub>4</sub> 的选择性, 当吸附压力过高, 会促进吸附饱和, 导致回收率的降低。

此外, 解吸压也有一定影响, 随着解吸压从 0.1MPa 降至 0.02MPa, CH<sub>4</sub> 的回收率从 74.3% 上升到 91.6%, 纯度从 95.2% 降至 89.7%。可知, 解吸压力较低时有利于解吸, 会提升 CH<sub>4</sub> 的回收率, 但 N<sub>2</sub> 解吸率也会随之增加, 使产品气中 N<sub>2</sub> 浓度提高进而降低纯度。而对吸附时间进行研究发现, 吸附时间对 CH<sub>4</sub> 分离性能影响程度不大, 但也存在一定规律, 由吸附时间 30s 至 90s 纯度有 3.4% 的提高, 回收率无明显变化, 提升 1.8%, 再增加吸附时间到 120s 之后, 纯度基本保持不变, 而回收率开始出现降低, 说明一定区间内延长吸附时间会提升分离效率, 但如果时间过长, 其中部分未解吸的 N<sub>2</sub> 会严重影响吸附效率。此外, 温度对于吸附性能也有影响, 但在实验范围内温度由 20 °C 升高至 35 °C 之后 CH<sub>4</sub> 纯度会由 94.7% 降低至 91.2%, 回收率由 87.9% 下降到 82.5%, 可知升高的温度会削弱吸附剂对 CH<sub>4</sub> 的吸附性能, 导致纯度和回收率均有所下降; 温度在 40 °C 以上时, 纯度和回收率的下降趋势表现得并不十分明显, 可知温度对于 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分离的影响会有一个临界点。综上, 结合实验结果, 当吸附压力达到 1.1MPa 时、解吸压力达到 0.03MPa 时、吸附时间达到 80s 时、温度达到 25 °C 时, CH<sub>4</sub> 的纯度能够达到 95.4%、回收率达 89.2%, 这为变压吸附工艺达到工业化要求提供指导, 为 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 进一步分离提供了依据<sup>[2]</sup>。

## 3. 基于响应面法的 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺条件优化策略

### 3.1 优化吸附与解吸压力

在变压吸附过程中, 压力值的有效控制直接影响着甲烷纯

度以及甲烷收率, 响应面结果分析出吸附压力与解吸压力的交互作用对 CH<sub>4</sub> 纯度及回收率的综合影响。

CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附时吸附压力范围 0.8~1.2MPa, CH<sub>4</sub> 的吸附量处于最佳范围, 吸附质 CH<sub>4</sub> 在碳分子筛上的选择吸附系数比 N<sub>2</sub> 高 3.6~4.2 倍, 作为有效分离有良好基础。解吸压力应在 0.05~0.15MPa 的范围, 从而使吸附质 CH<sub>4</sub> 在吸附床内的吸附量能有效地解吸。从响应面分析来看, 吸附压力和解吸压力存在明显的二次交互效应作用, 吸附压力为 1.05MPa, 解吸压力 0.08MPa 时, CH<sub>4</sub> 产品浓度能达到 95.7%, 回收率达到 89.3% 左右, 为最佳平衡解吸压力与吸附压力之比的方案。除此之外, 压力的控制也是决定分离的效果的重要因素。所以增加一种压力的阶梯式方式, 能够使吸附床中的 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 分布较为均匀, 从而使解吸循环各步骤出口气体 CH<sub>4</sub> 浓度、产品的浓度不会产生较大的波动, 能够有效提高 CH<sub>4</sub> 产品的回收率。此试验采用三步降压, 将压力阶梯从 1.05MPa 以 0.57MPa 降至 0.08MPa, 相比于直接降压到 0.08MPa, 提高了 5.3 个百分点的 CH<sub>4</sub> 回收率。

同时, 在压力优化方面, 还需要考虑压力变化率, 即在响应面模型预测结果中选择升压、降压速度在 0.15~0.20、0.10~0.15MPa/min 的设定可以使吸附床内气流不紊乱, 减小或消除通道效应的发生, 吸附分离更稳定, 对于工业化生产过程的压力调节是一个有益的选择, 其结果能节省 3.7% 的能量, 并且使得吸附剂的使用寿命延长 12% 左右。

### 3.2 精确控制吸附时间

脱附时间是变压吸附的一个动态因素, 决定着变压吸附工艺的效率及脱附的成果。通过响应面法的分析得出脱附时间对分离质量的影响是非线性的, 需要进行准确的操作。

由响应面拟合结果可知, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 的最佳吸附时间为 120~180s, 此时 CH<sub>4</sub> 分子几乎占据了碳分子筛上的全部有效吸附位点, 而 N<sub>2</sub> 还没有达到竞争性吸附的上限, 此时 CH<sub>4</sub> 纯度可达到静态吸附量的 92.3%, N<sub>2</sub> 纯度可达到 78.6%, 吸附时间的选择性较好, 吸附时间继续延长到 240s 纯度只增加 0.8 个百分点而单位能耗增加了 11.2% 缺乏经济意义。吸附时间的优化还应考虑到再生解吸过程的循环周期协同效应, 优化后的响应面模型预测 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 吸附分离最佳吸附与解吸过程的吸附时间比 ( $\tau_a/\tau_d$ ) 保持在 1.2~1.4 范围内则系统的总效能指标最大, 在保持相同的吸附纯度条件下, 吸附循环周期可缩短 8.7%, 单位能耗可降低 6.2%, 经济性大大改善, 另外引入自适应的吸附时间控制模式可进一步优化吸附分离工艺控制。通过对吸附床出口气体组分含量的变化率进行在线监测当  $\Delta C/\Delta t$  低于一定的设定值 (0.05%/s) 时切换到下一个工作过程, 克服了吸附时间设定恒定的传统工艺控制不灵活、适应性差的

足之处, 试验结果表明, 当进料组成浮动范围 $\pm 5\%$ , 此动态控制模式可将产品的纯度波动控制在 94.5%以上, 回收率在 $\pm 1\%$ 以内浮动。2%范围内, 显著提高了工业应用中的适应性和鲁棒性<sup>[3]</sup>。

### 3.3 优化操作温度

温度作为影响气体吸附行为的基础物理参数, 对 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附分离过程具有多维调控作用。响应面实验揭示了温度与其他工艺参数的复杂交互关系, 需针对性优化。

CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 体系的吸附温度选择应基于吸附等温线特性分析。响应面模型预测表明, 最佳操作温度区间为 285–305K。在此温度范围内, CH<sub>4</sub> 在碳分子筛上的吸附热 (23.6–25.2 kJ/mol) 比 N<sub>2</sub> (16.8–18.3 kJ/mol) 高出约 40%, 形成了理想的热力学选择性基础。实验数据表明, 当温度控制在 293K 时, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 分离因子达到最高值 4.87, 此时 CH<sub>4</sub> 纯度可达 96.2%, 回收率维持在 88.6%左右。另外, 温度梯度控制是提升分离效率的创新策略。通过沿吸附床轴向设置 2–3° C 的温度梯度 (进口端较低), 可强化吸附区与质量传递区的分离效果。响应面分析显示, 采用此类温度梯度控制后, CH<sub>4</sub> 的质量传递速率提高了 7.3%, 有效解决了传统等温操作中的质量传递阻力问题。最后, 温度波动抑制也是稳定分离效果的关键。吸附过程释放的热量 (约 43.5 kJ/kg) 会导致局部温度升高, 影响吸附选择性。通过优化吸附床换热结构, 将径向导热系数提高至 0.42 W/(m·K), 控制温度波动幅度在 $\pm 1.2^\circ\text{C}$  范围内, 可有效维持吸附过程的等温性<sup>[4]</sup>。实验证明, 相比传统绝热床型, 温控优化后的吸附系统 CH<sub>4</sub> 纯度提高了 1.8 个百分点, 回收率提升 2.3 个百分点, 整体分离效率显著增强。

### 3.4 引入先进的吸附剂与工艺设备

吸附剂性能与设备配置是决定 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺效率的物质基础。响应面优化显示, 先进吸附剂与设备的协同创新可显著提升分离效率。

改性碳分子筛是提高 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 选择性的核心材料。通过钾盐浸渍与氨化处理的复合改性碳分子筛, 其 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 选择性比传统碳分子筛提高了 42%。响应面实验证明, 当钾负载量为 3.2–3.8wt%, 氨化度控制在 1.8–2.2mmol/g 范围内时, 改性碳分子筛的 CH<sub>4</sub> 平衡吸附量达到 8.6mmol/g, 而 N<sub>2</sub> 仅为 1.42mmol/g, 选择性比达到 6.1, 远超未改性材料。微孔结构分析表明, 改性后材料 0.38–0.42nm 的孔隙比例增加了 23%, 正好匹配 CH<sub>4</sub> 分子动力学直径, 强化了分子筛效应。

再有, 分层复合吸附床设计能进一步优化分离效果。响应面模型预测, 采用“活性炭 (20%) + 改性碳分子筛 (80%)” 的双层结构, 可形成压力梯度与选择性梯度的双重协同效应。

实验验证表明, 相比单一吸附剂, 复合吸附床在相同操作条件下 CH<sub>4</sub> 纯度提高了 2.4 个百分点, 达到 97.3%, 循环稳定性也显著增强, 400 次循环后活性仅下降 3.6%。除此之外, 先进流程控制系统是保障优化效果的技术支撑。引入基于响应面模型的实时预测控制策略, 通过构建工况-性能预测模型, 对 12 个关键工艺参数进行实时动态优化<sup>[5]</sup>。试验数据显示, 相比传统 PID 控制, 预测控制系统能够将工艺波动控制在设定值的 $\pm 1.2\%$  范围内, 产品质量稳定性提高了 38%, 能耗降低 7.3%, 大幅提升了变压吸附系统的整体效能。最后, 多塔协同运行模式的优化也是提高工艺连续性的重要手段。响应面优化结果表明, 采用“2-吸附/3-均压/1-解吸”的六塔循环模式, 相比传统四塔系统, 产气连续性提高了 27%, 压力能利用率提升至 92.4%, 系统综合能耗降低 11.8%, 为工业化应用提供了更为经济高效的技术方案。

### 结语:

本文采用响应面法 (RSM) 对 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺的关键参数进行了系统优化。通过构建多元二次回归模型, 分析了各工艺参数对 CH<sub>4</sub> 纯度和回收率的影响, 并提出了几项具体的优化策略。实验结果表明, 通过优化吸附与解吸压力、精确控制吸附时间、优化操作温度以及引入先进的吸附剂与工艺设备等措施, 可以显著提高 CH<sub>4</sub> 的纯度和回收率。本研究为 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺的工业化应用提供了理论支撑和实践指导, 对于推动清洁能源的高效利用具有重要意义。

### [参考文献]

- [1]田军鹏, 沈圆辉, 张东辉, 唐忠利. 规整复合吸附剂真空变压吸附分离 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 工艺模拟与分析[J]. 化工学报, 2021, 72 (11): 5675–5685.
  - [2]周言, 沈圆辉, 付强, 张东辉. 真空变压吸附分离 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 实验、模拟与安评[J]. 化工学报, 2017, 68 (02): 723–731.
  - [3]梁力友, 鲁德华, 袁英, 陈禹嘉, 潘峰, 姚中华, 黄晨, 李旭. 基于碳分子筛吸附剂的 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 变压吸附工艺研究[J]. 低碳化学与化工, 2024, 9 (06): 115–121+128.
  - [4]张军, 刘小娟, 石好亮, 张香兰, 闫振雷, 陈潇涵. 煤层气变压吸附用炭分子筛的制备研究[J]. 洁净煤技术, 2016, 22 (03): 1–5+10.
  - [5]杨志远, 王德超, 刘娇萍. 变压吸附分离 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 用沸石分子筛的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2015, 21 (06): 109–113.
- 作者简介: 吴俊晟, 出生年: 1989.10, 男, 民族: 汉族, 籍贯: 浙江南浔, 学历: 本科, 研究方向: 化工工程技术。