

吸附及解吸压力对快速变压吸附床内速度及循环性能的影响

祝显强^{1 2)}, 刘应书^{1 3)}, 杨 雄¹⁾✉, 刘文海¹⁾, 李永玲¹⁾

1) 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083 2) 江苏昊泰气体设备科技有限公司, 丹阳 212300

3) 北京科技大学冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: kindy_yang@163.com

摘 要 快速(真空)变压吸附循环周期较短,床层压力周期性变化快,使吸附床内流动及传热传质特性变化较大,本文研究吸附及解吸压力对快速变压吸附制氧床内速度及循环性能的影响。快速变压吸附(rapid pressure swing adsorption, RPSA)循环中原料气充压阶段气流速度远大于顺流的气体流速极限值,快速真空变压吸附(rapid vacuum pressure swing adsorption, RVPSA)循环中原料气充压阶段气流速度略大于顺流的气体流速极限值,而RPSA循环和RVPSA循环中放空降压阶段气流速度均较大。在所研究的吸附和解吸压力范围内,RPSA循环和RVPSA循环中气体温度在循环周期内变化均约为10℃,而RVPSA循环中气体温度在循环周期内温度梯度更大。RPSA循环中吸附压力越高,氧气回收率越高,床层因子越小;而RVPSA循环中解吸压力越低,氧气回收率越高,床层因子越小。

关键词 制氧; 变压吸附; 压力; 循环性能; 数值模拟

分类号 TQ028.1

Effect of adsorption and desorption pressure on the velocity and cycling performance of rapid pressure swing adsorption

ZHU Xian-qiang^{1 2)}, LIU Ying-shu^{1 3)}, YANG Xiong¹⁾✉, LIU Wen-hai¹⁾, LI Yong-ling¹⁾

1) School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Jiangsu Oxtek Air Equipment & Technology Co. Ltd., Danyang 212300, China

3) Beijing Key Laboratory for Energy Saving and Emission Reduction of Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: kindy_yang@163.com

ABSTRACT Rapid (vacuum) pressure swing adsorption (RPSA or RVPSA) is featured by short cycle time and quick pressure change, which may lead to great variations of flow and mass and heat transfer in the adsorber. The effects of adsorption and desorption pressure on the velocity and cycling performance in an oxygen-production RPSA bed were investigated in this paper. The results show that during the feed pressurization (PR) step in the RPSA process, the up-flow velocity is far larger than the limit value, and slightly larger than it for the rapid vacuum pressure swing adsorption (RVPSA) process. During the blow-down step in both RPSA and RVPSA, the down-flow velocity is greater than the limit value. In comparison to RPSA, RVPSA exhibits a similar gas temperature change around 10℃ but a larger gas temperature gradient. The bed size factor can be effectively reduced with increased oxygen recovery by increasing the adsorption pressure for RPSA, while by lowering the desorption pressure for RVPSA.

KEY WORDS oxygen generation; pressure swing adsorption; pressure; cycling performance; numerical simulation

收稿日期: 2016-01-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51306017); 应急救生呼吸装备关键技术及产业化资助项目(Z141100000714007)

快速变压吸附 (rapid pressure swing adsorption, RPSA) 工艺具有周期短、单位产气量所需吸附剂量少等优点, 特别适用于微型医疗制氧领域^[1-4]. 传统 RPSA 工艺通常在单吸附床内操作, 由升压吸附和降压解吸两个步骤组成, 但由于循环简单, 产品气浓度和回收率较低. 为了提高制氧性能, 研究人员对 RPSA 制氧过程最优化的充压^[5]和解吸^[6-8]、最佳循环周期^[3]、床层压降^[1]、吸附器结构^[9-10]等工艺及结构参数进行了大量研究, 结果表明床层压降、传质阻力、非等温性等因素是影响制氧效果的主要因素, 但难以较经济地获得氧体积分数大于 90% 的产品气. Rama Rao 等^[11-13]在吸附压力为 270 ~ 400 kPa 和解吸压力为 100 kPa 的 RPSA 制氧装置上获得了氧体积分数约 90% 的产品气, 回收率为 20% ~ 24%, 且床层因子^[14] (bed size factor, BSF, 即每天产每吨氧需吸附剂量), 最小约为 44 ~ 90 kg·TPD⁻¹, 但存在吸附压力过高或回收率低的问题. Wu 等^[15]在上述 RPSA 制氧实验装置上研究具更高分离因子的吸附剂对制氧性能的影响, 吸附和解吸压力分别为 320 kPa 和 100 kPa 时, BSF 最小约为 68 kg·TPD⁻¹, 氧气回收率约为 30%, 但吸附压力仍较高. 高吸附压力的快速循环易引起吸附剂的团聚和颗粒间摩擦及蠕变, 继而影响制氧机稳定性.

快速真空变压吸附 (rapid vacuum pressure swing adsorption, RVPSA) 的设计则会减弱高吸附压力引起的不利影响, 获得更好的制氧性能, 而微型空气真空压缩一体技术^[16]的发展为 RVPSA 的实现提供可能. 笔者^[17]研究有中间气出气端充压的 RVPSA 制氧过程, 结果表明在吸附和解吸压力分别为 240 kPa 和 60 kPa 时, 可获得氧体积分数约 90% 产品气, 回收率约为 30%, BSF 最小约为 83 kg·TPD⁻¹. 压力周期性快速变化是实现 RPSA 过程的基础. 与传统变压吸附过程相比, RPSA 过程中床层压力周期性变化更快, 使吸附床内流动及传热传质特性变化较大, 然而有关研究很少. 本文研究吸附及解吸压力对 RPSA 制氧床内速度及循环性能的影响, 以期为进一步研究 RPSA 制氧技术提供参考.

1 研究内容

选择具有较高吸附压力的 RPSA 和较低解吸压力的 RVPSA 两种工艺, 分别对应于 Rama Rao 等^[11-13]基于 Skarstrom 循环的 RPSA 制氧工艺和笔者等^[17]提出的有中间气出气端充压的 RVPSA 制氧工艺, 其循环步骤对比如图 1 所示, 循环步骤时间对比如表 1 所示.

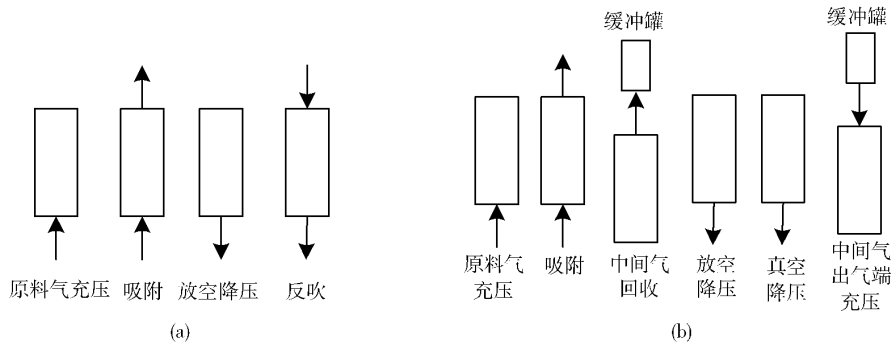


图 1 两种 RPSA 循环步骤对比. (a) RPSA 循环; (b) RVPSA 循环
 Fig. 1 Comparison of two switching sequences: (a) RPSA cycle; (b) RVPSA cycle

表 1 两种 RPSA 循环步骤时间对比

Table 1 Comparison of step durations in RPSA and RVPSA

RPSA ^[11-13]	t_{PR}/s	t_{AD}/s	t_{BD}/s	t_{PU}/s		
$P_H/P_L = 270/100$	1	2	1	1.5		
$P_H/P_L = 400/100$	1	2	1	1.5		
RVPSA ^[17]	t_{PR}/s	t_{AD}/s	t_{RE}/s	t_{BD}/s	t_{EV}/s	t_{IPP}/s
$P_H/P_L = 240/80$	1	1	1	0.5	3	0.5
$P_H/P_L = 240/60$	1	1	1	0.5	3	0.5

注: P_H 为吸附压力, kPa; P_L 为解吸压力, kPa; t 为循环步骤时间, s; t_{BD} 为最短放空降压时间.

RPSA 循环步骤包括原料气充压 (pressurization with feed gas, PR)、吸附 (adsorption, AD)、放空降压

(blow-down, BD) 和反吹清洗 (purge, PU), 而 RVPSA 循环步骤包括原料气充压、吸附、中间气回收 (recovery of intermediate gas, RE)、放空降压、真空降压 (evacuation, EV) 及中间气出气端充压 (intermediate gas pressurization from the product end, IPP). 其中 Rama Rao 等^[13]的 RPSA 循环中包括产品气和原料气组合充压和仅有原料气充压两种循环, 由于组合充压中两个充压阶段的床层压力升高值基本相等, 且时间相同, 因此组合充压和仅有原料气充压过程中速度变化基本一致. 为了简化模型, 以仅有原料气充压的循环为研究对象.

在 RPSA 和 RVPSA 循环中, 床层压力快速变化主要出现在原料气充压和放空降压阶段, 因此本文主要研究吸附及解吸压力对原料气充压和放空降压阶段吸

附床内气流速度及循环性能的影响. 为了便于与 RVPSA 循环中速度及部分循环性能参数对比, RPSA 循环模拟中所用吸附剂和吸附床性能参数与 RVPSA 循环所用的性能参数相同, 而制氧性能对比中采用两种 RPSA 制氧系统中实际的实验结果.

2 快速变压吸附制氧数值模拟

2.1 控制方程建立

为了简化模型, 采取以下假设: 原料空气为 N_2 (79%) 和 O_2 (21%) 的二元理想气体混合物; 吸附等温线模型采用扩展的 Langmuir 方程; 吸附动力学模型采用线性推动力法(LDF); 忽略径向扩散、径向浓度及温度分布; 忽略吸附剂颗粒内的浓度和温度梯度; 忽略吸附器壁热传导和外壁传热阻力.

气相组分质量守恒方程为

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(uc_i)}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0. \quad (1)$$

式中: $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ 为组分 i 的摩尔浓度变化率, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; D_L 为组分轴向扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; u 为气流速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; z 为吸附床轴向高度, m ; ε_b 为床层空隙率; ρ_p 为颗粒密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ 为组分 i 的吸附速率, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

气相总质量守恒方程为

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} + c \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \rho_p \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = 0. \quad (2)$$

式中: c 为气相的摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

气相能量守恒方程为

$$\rho_f C_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_f \frac{\partial(T_f u)}{\partial z} = K_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{6h_f}{d_p} (T_s - T_f) - \frac{4h_w}{\varepsilon_d d_{in}} (T_f - T_f). \quad (3)$$

式中: ρ_f 为气相密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_f 为气相热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T_f 为气体温度, K ; K_f 为气相热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T_s 为吸附剂温度, K ; h_f 为气固对流换热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; h_w 为气壁对流换热系数, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; d_p 为吸附剂颗粒直径, μm ; d_{in} 为吸附床直径, μm ; T_w 为吸附床壁面温度, K .

吸附剂相能量守恒方程为

$$(1 - \varepsilon_b) \rho_p C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \varepsilon_b) K_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_b) \frac{6h_f}{d_p} (T_f - T_s) + \rho_p (1 - \varepsilon_b) \sum_{i=1}^2 \left(H_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \right). \quad (4)$$

式中: C_s 为吸附剂热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; K_s 为吸附剂热导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; H_i 为组分 i 的吸附热.

吸附动力学采用线性推动力法为

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i). \quad (5)$$

式中: k_i 为组分 i 的传质系数, s^{-1} ; q_i^* 为组分 i 的平衡吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; q_i 为组分 i 的吸附量, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

床层压降(Ergun 方程)为

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{150\mu}{d_p^2} \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} u - \frac{1.75\rho_f}{d_p} \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} u^2. \quad (6)$$

式中: P 为气相压力, Pa ; μ 为气相动力黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

2.2 模型参数确定

吸附等温线采用扩展的 Langmuir 方程^[18]:

$$q_i^* = \frac{KP_i}{1 + \sum_{k=1}^2 b_k P_k} \quad K = K_1 \exp\left(\frac{K_2}{T}\right), \quad b = B_1 \exp\left(\frac{B_2}{T}\right). \quad (7)$$

式中: P_i 为组分 i 的压力, Pa ; K ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)、 b_i (kPa^{-1})、 K_1 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$)、 K_2 (K)、 B_1 (kPa^{-1}) 和 B_2 (K) 为朗格缪尔参数.

氧氮吸附热计算^[19]:

$$\left[\frac{\partial \ln(P)}{\partial T_f} \right]_{q_i^*} = - \frac{H_i}{RT_f^2}. \quad (8)$$

式中: R 为摩尔气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

吸附动力学参数计算^[5, 20]:

$$k_i = \frac{60D_e}{Cd_p^2}, \quad (9)$$

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \left(\frac{1}{\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}} \right). \quad (10)$$

式中: D_e 为有效扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ε_p 为颗粒孔隙率; τ_p 为颗粒曲折因子; C 为量纲一的亨利系数^[5]; D_k 为努森扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; D_m 为分子扩散系数, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

床层平均空隙率计算:

$$\varepsilon_b = 0.38 + 0.073 \left[1 + \frac{(d_{in}/d_p - 2)^2}{(d_{in}/d_p)^2} \right]. \quad (11)$$

组分质量轴向扩散系数计算^[1, 20]:

$$D_L = \gamma_1 D_m + \frac{ud_p}{Pe_\infty (1 + \gamma_1 D_m / (ud_p))}. \quad (12)$$

$$\gamma_1 = 0.45 + 0.55\varepsilon_b. \quad (13)$$

$$Pe_\infty = 3.35 \frac{d_p}{2} d_p \leq 0.003 \text{ m}. \quad (14)$$

式中: γ_1 为床层轴向曲折因子; Pe_∞ 为佩克莱特数的极值.

气体与吸附剂间对流换热系数计算^[21]:

$$Nu = 2.0 + 1.1(Re^{0.6} Pr^{1/3}). \quad (15)$$

式中: Nu 为努塞尔数; Re 为雷诺数; Pr 为普朗特数.

气体与吸附器内壁间对流换热系数计算^[22]:

$$Nu = 140 + 0.013396 \frac{d_{in}^2}{d_p K_f} Re. \quad (16)$$

吸附剂采用文献 [17] 中所用的具有较高氧氮分离因子的制氧吸附剂, 由 Autosorb-1 吸附仪和自制高压静态吸附仪分别测得该吸附剂在较低压力范围 (0 ~ 100 kPa) 和较高压力范围内 (100 ~ 350 kPa) 对氧氮的吸附等温线, 如图 2 所示. 经分析可知, 氧气和氮气在该吸附剂上吸附等温线符合 Langmuir 型, 拟合得到 Langmuir 参数如表 2 所示.

按式 (9) ~ 式 (16) 计算得到部分模型参数及物性参数, 如表 3 所示.

2.3 边界条件

边界条件设置如表 4 所示.

2.4 离散及求解方法

采用内节点法将计算域分成 100 个子区域, 对控

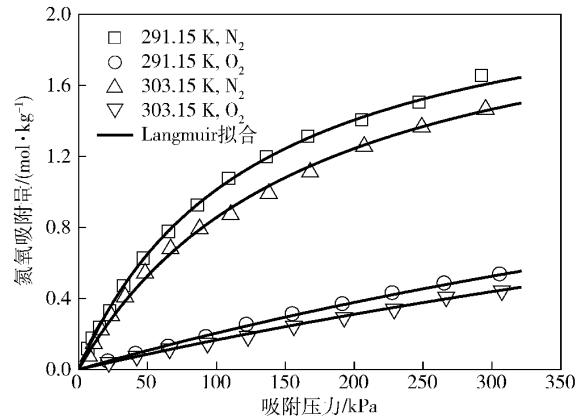


图 2 吸附剂吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms of adsorbents

表 2 吸附等温线 Langmuir 参数

Table 2 Values of Langmuir isotherm parameters

吸附质	$K_1 / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1})$	K_2 / K	B_1 / kPa^{-1}	B_2 / K	$H_i / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
O ₂	2.3123×10^{-5}	1313.8841	2.2342×10^{-6}	1754.3662	14661.44
N ₂	8.8739×10^{-5}	1505.4227	6.5506×10^{-6}	2067.2072	25451.65

表 3 部分模型参数及物性参数

Table 3 Partial model parameters and physical parameters

参数	数值	参数	数值
$C_f / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1004	T_F / K	289.15
$C_s / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1172	T_{PU} / K	289.15
d_{in} / m	0.03	T_{RE} / K	289.15
d_p / m	~0.0005	T_W / K	289.15
l / m	0.24	$y_{PU}(\text{O}_2)$	~0.93 ± 0.03
$K_f / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.02624	$y_{RE}(\text{O}_2)$	~0.72 ± 0.02
$K_s / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.3	ϵ_p	0.33 ^[20]
P_{atm} / Pa	101325	$\rho_b / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	589.46
P_{RE} / Pa	~200000	$\rho_p / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1035
P_{IPP} / Pa	80000 ~ 10000	$\mu / (\text{Pa} \cdot \text{s})$	1.83×10^{-5}

注: l 为吸附剂装填高度; P_{atm} 为大气压力; P_{RE} 为回收中间气后床层压力; P_{IPP} 为中间气出气端充压后床层压力; T_F 为进料气温度; T_{PU} 为反吹气温度; T_{RE} 为中间气温度; y_F 为进料气中氧体积分数; y_{PU} 为反吹气中氧体积分数; y_{RE} 为中间气中氧体积分数.

表 4 边界条件^[22]

Table 4 Boundary conditions^[22]

循环步骤	$z = 0$	$z = l$
PR	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_F - y),$ $K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f(T_F - T_f)$	$u = 0, \frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0,$ $P = P_H + (P_L - P_H) \left(t/t_{PR} - 1 \right)^2 (\text{RPSA}),$ $P = P_H + (P_{IPP} - P_H) \left(t/t_{PR} - 1 \right)^2 (\text{RVPSA})$
AD	$u = u_{AD}, D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_F - y),$ $K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f(T_F - T_f), P = P_H$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$
RE	$u = 0, \frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0,$ $P = P_H + (P_{RE} - P_H) \left(t/t_{RE} \right)$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$

续表 4

循环步骤	$z = 0$	$z = l$
BD	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$	$u = 0, \frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0,$ $P = P_{atm} + (P_H - P_{atm}) (t/t_{BD} - 1)^2$ (RPSA), $P = P_{atm} + (P_{RE} - P_{atm}) (t/t_{BD} - 1)^2$ (RVPSA)
EV	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$	$u = 0, \frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0,$ $P = P_L + (P_{atm} - P_L) (t/t_{EV} - 1)^2$
IPP	$u = 0, \frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0,$ $P = P_L + (P_{IPP} - P_L) (t/t_{IPP})$	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_{RE} - y),$ $K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_{RE} - T_f)$
PU	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, P = P_L$	$u = u_{PU},$ $D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_{PU} - y),$ $K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_{PU} - T_f)$

制方程在控制区域内进行积分得节点方程组, 对流项采用一阶迎风格式, 时间步长为 0.01 s, 用 Matlab R2009a 软件编写程序并求解, 迭代误差 $\leq 10^{-4}$.

3 结果与讨论

3.1 模型验证结果

模型验证实验在有中间气出气端充压的 RVPSA 制氧实验系统^[17]中进行. 图 3 显示模拟的产品气体积分数及实验值的对比. 随循环次数增加, 产品气中氧含量逐渐增加, 大约经过 30 个循环, 氧体积分数基本不再发生变化, 模拟值稳定在 91.23%, 比实验值高 1.2%. 这是由于模拟中认为空气为氧氮混合气, 忽略氩气的存在, 而在产品气中氩体积分数为 3% 左右.

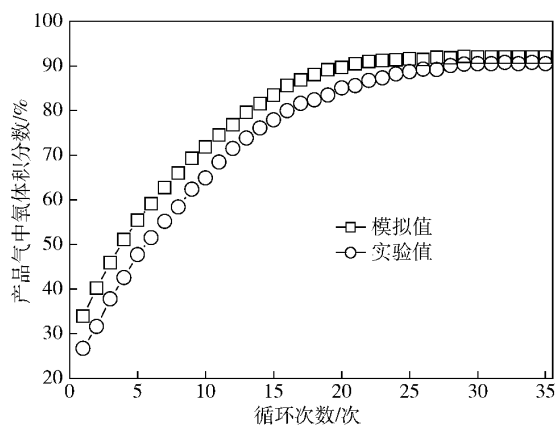


图 3 模拟的产品气氧体积分数及实验值的对比

Fig. 3 Comparison of the calculated oxygen purity of the product with experimental results

图 4 为 RVPSA 循环达稳定后床层轴向中点处气体温度在循环周期内的变化. 由图 4 可以看出, 气体温度在原料气充压阶段快速上升, 吸附阶段略有升高,

而中间气回收阶段略有下降, 放空降压阶段快速下降, 真空降压阶段进一步下降, 中间气出气端充压阶段则略有升高. 循环周期内气体温度变化大约为 10 °C. 模拟值和实验值在放空降压和真空降压阶段误差较大, 是由于循环步骤较快和温度采集有一定延迟, 模拟和实验值误差在 2 °C 以内, 认为模型能较合理地预测吸附床内温度场的变化.

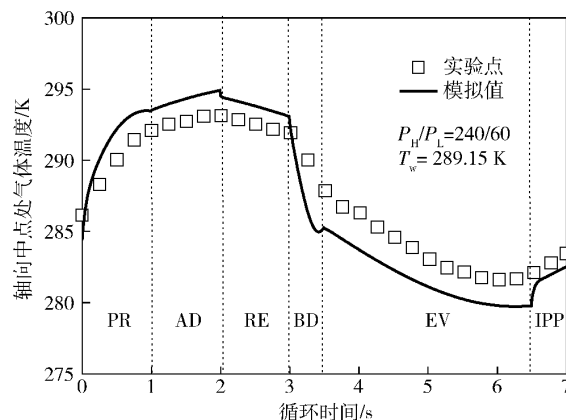


图 4 气体温度随时间变化

Fig. 4 Gas temperature changes during a cycle

3.2 吸附和解吸压力对原料气充压阶段气流速度的影响

Ruthven^[20]、Todd 和 Webley^[23]指出, 当变压吸附系统运行大于或等于初始流化速度时, 高速气流会加强吸附剂摩擦和蠕动, 促使吸附剂粉化, 且即使气流速度低于流化速度的极限值都将使吸附剂颗粒产生蠕动和磨损. 此蠕动的气流速度极限值与吸附剂颗粒的形状、分布等因素有关, 顺流的气体流速极限值通常取流化速度极限值的 75% ~ 80%, 而逆流的气体流速极限值取顺流的气体流速极限值的 1.8 倍^[20]. 其中顺流的

气体流速极限值可按下式计算^[20]:

$$u_{\max} = 0.8 u_{mf} \approx 6 \times 10^{-4} g \frac{d_p}{\mu} (\rho_p - \rho_f). \quad (17)$$

式中: u_{\max} 为顺流或逆流的气流速度极限值 $m \cdot s^{-1}$; u_{mf} 为流化速度 $m \cdot s^{-1}$; g 为重力加速度 $m \cdot s^{-2}$.

图 5 为不同吸附及解吸压力下 RPSA 循环和 RVPSA 循环中吸附床轴向 $z/l = 0.2$ 和 $z/l = 0.4$ 位置气流速度在原料气充压阶段随时间的变化. 对于 RPSA 制氧中所用的吸附剂, 颗粒直径最大约为 $1 \sim 1.5 \text{ mm}$, 颗粒密度约为 $800 \sim 1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 由式 (17) 计算得到顺流的气体流速极限值为 $0.58 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 逆流的气体流速极限值为 $1.03 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

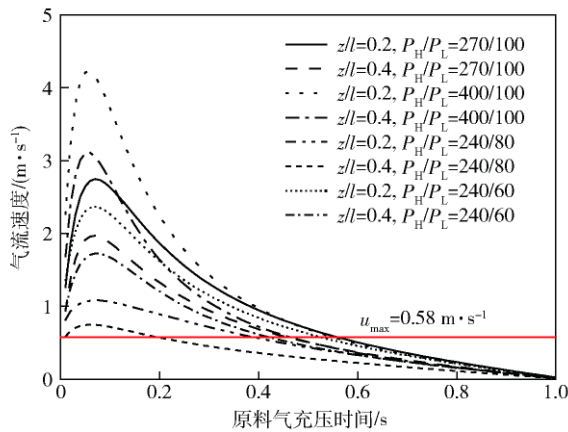


图 5 原料气充压阶段气流速度随时间的变化

Fig. 5 Change of gas velocity with time during the PR step

由图 5 可以看出, 原料气充压阶段气流速度随着充压时间增加而呈先增大后减少的趋势. 在 RPSA 循环中吸附压力越高, 充压阶段气流速度越大, 且在轴向 $z/l = 0.2$ 和 $z/l = 0.4$ 位置处气流速度远大于顺流的气体流速极限值, 即靠近进气端床层轴向 40% 的距离内最有可能产生吸附剂摩擦和蠕动, 直至粉化, 而吸附剂粉化后的粉尘会堵塞控制阀门, 最终会影响系统性能和稳定性.

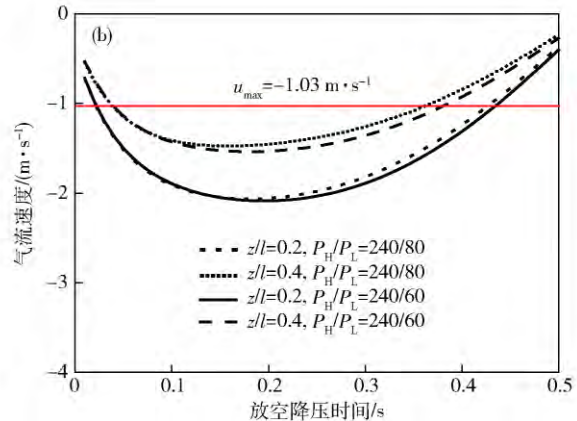
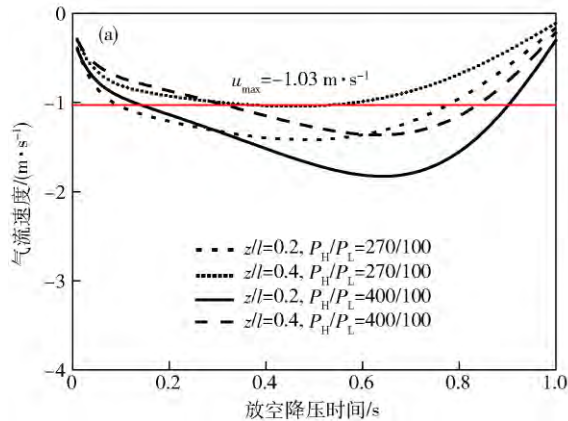


图 6 放空降压阶段气流速度随时间的变化. (a) RPSA 循环; (b) RVPSA 循环

Fig. 6 Change of gas velocity with time during the BD step: (a) RPSA cycle; (b) RVPSA cycle

在 RVPSA 循环中解吸压力越低, 充压阶段气流速度越大, 且在轴向 $z/l = 0.2$ 和 $z/l = 0.4$ 位置处气流速度略大于顺流的气体流速极限值. 相对于 RPSA 循环, RVPSA 循环中气流速度有了明显地下降, 但仍然较高. 因此, 在床层压力快速变化的原料气充压阶段应采取延长充压时间或控制阀门开度等措施来控制气流速度, 以减小对吸附剂的冲击.

3.3 吸附和解吸压力对放空降压阶段气流速度的影响

图 6 为不同吸附及解吸压力下 RPSA 循环和 RVPSA 循环中吸附床轴向 $z/l = 0.2$ 和 $z/l = 0.4$ 位置处气流速度在放空降压阶段随时间的变化. 由图 6 可以看出, 放空降压阶段气流速度随着降压时间的增加而呈先增大后减少的趋势. 在 RPSA 循环中吸附压力越高, 放空降压阶段气流速度也越大, 在轴向 $z/l = 0.4$ 处气流速度略大于逆流气体流速极限值, 而 $z/l = 0.2$ 处气流速度远大于逆流气体流速极限值.

在 RVPSA 循环中, 由于放空降压阶段是将较高吸附压力自由放空至大气压的过程, 因此两种解吸压力下气流速度随时间变化趋势基本一致, 且轴向 $z/l = 0.2$ 和 $z/l = 0.4$ 处气流速度均大于逆流气体流速极限值. 即不管是 RPSA 循环还是 RVPSA 循环, 放空降压阶段气流速度均较大, 应采取调节阀门开度等措施来控制降压阶段的气流速度^[24-25].

3.4 吸附和解吸压力对循环性能的影响

图 7 为不同吸附及解吸压力下 RPSA 循环和 RVPSA 循环中床层轴向中点处气体温度在循环周期内随时间的变化. 由图 7 (a) 可以看出: 在 RPSA 循环中气体温度在原料气充压阶段快速上升, 吸附阶段略有升高, 而放空降压阶段快速下降, 反吹清洗阶段则略有下降. 循环周期内气体温度变化大约为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$; 吸附压力越高时, 气体温度在原料气充压升高越快, 原料气充压和吸附阶段结束后气体温度越高, 而在放空降压

阶段气体温度下降越快,该步骤结束后气体温度越低.由图 7(b)可以看出:在 RVPSA 循环中气体温度在原料气充压阶段快速上升,吸附阶段略有升高,由于部分气体解吸在中间气回收阶段气体温度略有下降,放空降压阶段气体温度快速下降,真空降压阶段则

进一步下降,中间气出气端充压阶段气体温度略有升高,循环周期内气体温度变化大约为 10℃;当解吸压力越低时,真空降压阶段气体温度越低.相比于 RPSA 循环, RVPSA 循环气体温度在循环周期内温度梯度更大.

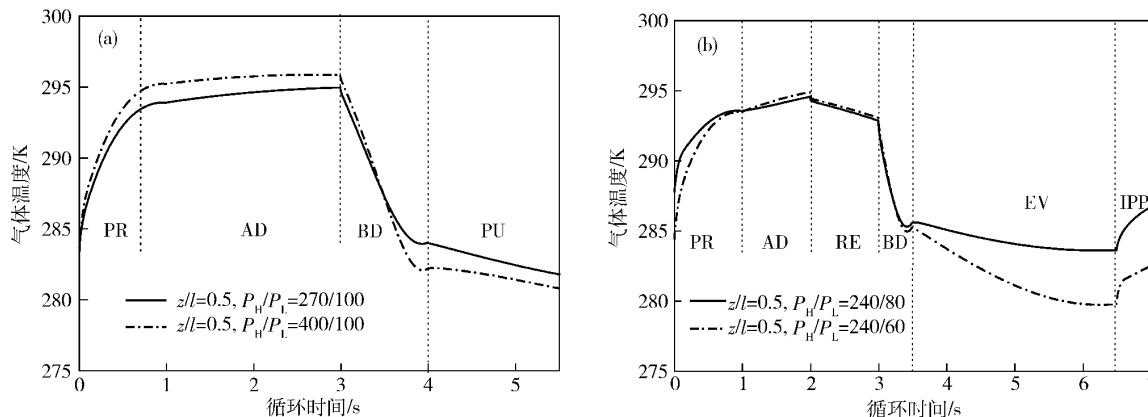


图 7 循环周期内轴向中点处气体温度随时间变化. (a) RPSA 循环; (b) RVPSA 循环
Fig. 7 Mid-point bed gas temperature profiles during a cycle: (a) RPSA cycle; (b) RVPSA cycle

图 8 为 RVPSA 制氧系统^[17]和 RPSA 制氧系统^[13]中不同吸附及解吸压力对回收率(~90% 产品氧气)影响的实验结果.由图 8 可以看出,随着循环周期的增加,氧气回收率逐渐增大,之后逐渐趋于稳定.在 RPSA 循环中吸附压力越高,氧气回收率越高;而 RVPSA 循环中解吸压力越低,氧气回收率越高.与 RPSA 循环相比, RVPSA 循环氧气回收率更高,当吸附和解吸压力分别为 240 kPa 和 60 kPa 时,基于中间气出气端充压的 RVPSA 循环的氧气回收率(~90% 产品氧气)为 29.45%^[17],而当吸附和解吸压力分别为 400 kPa 和 100 kPa 时,基于 Skarstrom 循环的 RPSA 循环的氧气回收率(~90% 产品氧气)仅为 23.6%^[13].

的实验结果.由图 9 可以看出,随着循环周期减小,BSF 逐渐减小,而后逐渐增加,存在最小值,即不能通过缩短循环周期的方法无限地减小 BSF,这是由于气固间有限传质及传热阻力存在,循环周期缩小使气固间传输过程难以顺利完成时,会影响制氧性能^[3].RPSA 循环中吸附压力越高,BSF 越小;当吸附和解吸压力分别为 400 kPa 和 100 kPa 时,基于 Skarstrom 循环的 RPSA 制氧系统 BSF 最小仅为 43.86 kg·TPD⁻¹^[13].在 RVPSA 循环中解吸压力越低,BSF 越小;当吸附和解吸压力分别为 240 kPa 和 60 kPa 时,基于中间气出气端充压的 RVPSA 制氧系统 BSF 为 82.84 kg·TPD⁻¹,仍较高,其原因分析如下.

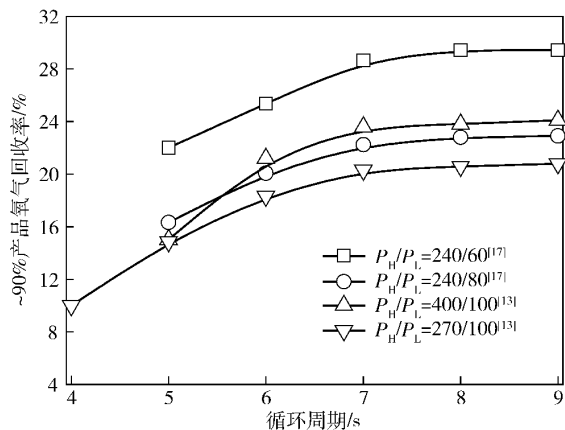


图 8 吸附及解吸压力对氧气回收率的影响

Fig. 8 Effect of adsorption and desorption pressure on oxygen recovery

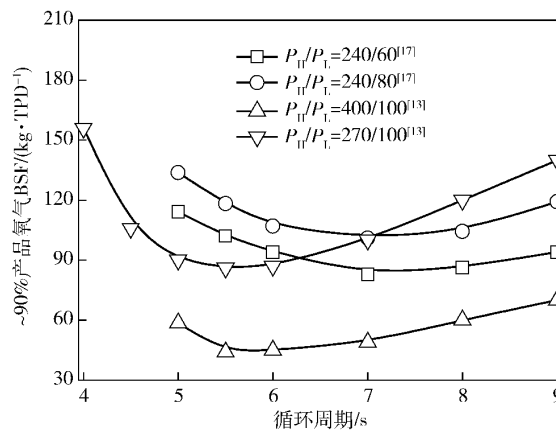


图 9 吸附及解吸压力对 BSF 的影响

Fig. 9 Effect of adsorption and desorption pressure on BSF

图 9 为 RVPSA 制氧系统^[17]和 RPSA 制氧系统^[13]中不同吸附及解吸压力对 BSF(~90% 产品氧气)影响

表 5 为 RVPSA 制氧系统^[17]和 RPSA 制氧系统^[13]所用制氧吸附剂对比.由表 5 可以看出,在压力为 101.325 kPa 和温度为 291.15 K 时,本研究中所采用吸

附剂的分离因子较小,这是造成 BSF 较高的主要原因.

表 5 两种制氧吸附剂的性能对比

Table 5 Comparison of nitrogen adsorbents for two different RPSA systems

工艺	粒径, d_p/m	分离因子, α	吸附热, $H_i/(J \cdot mol^{-1})$	生产厂家
RVPSA	0.00040 ~ 0.0008	~ 8.7 ^[17]	14661.44/25451.65	建龙化工
RPSA	0.00056 ~ 0.0008	~ 9.8 ^[26]	13478.44/24570.95 ^[27]	Zeochem

表 6 为 RVPSA 制氧循环^[17]和 RPSA 制氧循环^[13]中工艺参数对比. 由表 6 可知, RVPSA 制氧系统中由于采用中间气出气端充压使循环周期比 RPSA 系统多

1.5 s,且进气量和产气量较小,这是造成 BSF 较高的主要原因.

表 6 两种 RPSA 循环的工艺参数对比^[13, 17]

Table 6 Comparison of process parameters for two different RPSA cycle^[13, 17]

工艺	吸附剂量/kg	相当连续进气流量/($L \cdot min^{-1}$)	循环周期/s	相当连续产气量/($L \cdot min^{-1}$)
RVPSA	0.100	~ 11	~ 7	0.75
RPSA	0.148	~ 30	~ 5.5	2.2

4 结论

(1) RPSA 循环原料气充压阶段气流速度远大于顺流的气体流速极限值, RVPSA 循环原料气充压阶段气流速度略大于顺流的气体流速极限值; 而 RPSA 循环和 RVPSA 循环放空降压阶段气流速度均较大, 应采用控制阀门开度等措施控制气流速度.

(2) RPSA 循环和 RVPSA 循环的气体温度在循环周期内温度变化均约为 10 °C, 而 RVPSA 循环中气体温度在循环周期内温度梯度更大.

(3) RPSA 循环中吸附压力越高, 氧气回收率越高, BSF 越小; 而 RVPSA 循环中解吸压力越低, 氧气回收率越高, BSF 越小.

参 考 文 献

[1] Rama Rao V, Farooq S. Experimental study of a pulsed-pressure-swing-adsorption process with very small 5A zeolite particles for oxygen enrichment. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(33): 13157

[2] Rama Rao V, Farooq S, Krantz W B. Design of a two-step pulsed pressure swing adsorption based oxygen concentrator. *AIChE J*, 2010, 56(2): 354

[3] Chai S W, Kothare M V, Sircar S. Rapid pressure swing adsorption for reduction of bed size factor of a medical oxygen concentrator. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(14): 8703

[4] Zhu X Q, Liu Y S, Yang X, et al. Progress of modified adsorbent and pressure swing adsorption for oxygen production in China. *Chem Ind Eng Prog*, 2015, 34(1): 19
(祝显强, 刘应书, 杨雄, 等. 我国变压吸附制氧吸附剂及工艺研究进展. *化工进展*, 2015, 34(1): 19)

[5] Rama Rao V, Kothare M V, Sircar S. Numerical simulation of rapid pressurization and depressurization of a zeolite column using nitrogen. *Adsorption*, 2014, 20(1): 53

[6] Chai S W, Kothare M V, Sircar S. Numerical study of nitrogen desorption by rapid oxygen purge for a medical oxygen concentrator. *Adsorption*, 2012, 18(2): 87

[7] Chai S W, Kothare M V, Sircar S. Efficiency of nitrogen desorption from LiX zeolite by rapid oxygen purge in a pancake adsorber. *AIChE J*, 2013, 59(2): 365

[8] Rama Rao V, Chai S W, Kothare M V, et al. Highlights of non-equilibrium, non-isobaric, non-isothermal desorption of nitrogen from a LiX zeolite column by rapid pressure reduction and rapid purge by oxygen. *Adsorption*, 2014, 20(2): 477

[9] Huang W C, Chou C T. Comparison of radial and axial flow rapid pressure swing adsorption processes. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(9): 1998

[10] Chiang A S T, Hong M C. Radial flow rapid pressure swing adsorption. *Adsorption*, 1995, 1(2): 153

[11] Rama Rao V, Kothare M V, Sircar S. Novel design and performance of a medical oxygen concentrator using a rapid pressure swing adsorption concept. *AIChE J*, 2014, 60(9): 3330

[12] Rama Rao V, Wu C W, Kothare M V, et al. Comparative performances of two commercial samples of LiLSX zeolite for production of 90% oxygen from air by a novel rapid pressure swing adsorption system. *Sep Sci Technol*, 2015, 50(10): 1447

[13] Rama Rao V, Kothare M V, Sircar S. Performance of a medical oxygen concentrator using rapid pressure swing adsorption process: effect of feed air pressure. *AIChE J*, 2015, 62(4): 1212

[14] Leavitt F W. *Improved Air Separation Pressure Swing Adsorption Process*: EP Patent, 461478. 1991-12-18

[15] Wu C W, Rama Rao V, Kothare M V, et al. Experimental study of a novel rapid pressure swing adsorption based medical oxygen concentrator: effect of the adsorbent selectivity of N₂ over O₂. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(16): 4676

[16] Drevitson K C, Carella P F, Carella R L, et al. *Integrated Shop Vacuum and Air Compressor System*: US Patent, 119016. 2007-05-31

- [17] Zhu X Q, Liu Y S, Jiao L L, et al. Study on pressurization with raffinate in a rapid vacuum pressure swing adsorption process for producing oxygen. *Chin J Eng*, 2015, 37(11): 1513
(祝显强, 刘应书, 焦璐璐, 等. 快速真空变压吸附制氧的排放气充压过程. *工程科学学报*, 2015, 37(11): 1513)
- [18] Zheng X G, Liu Y S, Liu W H. Two-dimensional modeling of the transport phenomena in the adsorber during pressure swing adsorption process. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49(22): 11814
- [19] Sircar S. Gibbsian surface excess for gas adsorption-revisited. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(10): 3670
- [20] Ruthven D M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: Wiley, 1984
- [21] Wakao N, Kaguei S, Funazkri T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid heat transfer coefficients in packed beds: correlation of Nusselt numbers. *Chem Eng Sci*, 1979, 34(3): 325
- [22] Lopes F V S, Grande C A, Rodrigues A E. Fast-cycling VPSA for hydrogen purification. *Fuel*, 2012, 93: 510
- [23] Todd R S, Webley P A. Pressure drop in packed bed under non-adsorbing and adsorbing conditions. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(18): 7234
- [24] Liu Y S, Zheng X G, Dai R F. Numerical study of flow maldistribution and depressurization strategies in a small-scale axial adsorber. *Adsorption*, 2014, 20(5): 757
- [25] Zheng X G, Liu Y S, Li Y L, et al. Velocity distribution in axial adsorber with consideration of mass variation. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2011, 33(11): 1412
(郑新港, 刘应书, 李永玲, 等. 变质量流动吸附床内的速度分布. *北京科技大学学报*, 2011, 33(11): 1412)
- [26] Wu C W, Kothare M V, Sircar S. Model analysis of equilibrium adsorption isotherms of pure N_2 , O_2 , and their binary mixtures on LiLSX zeolite. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(31): 12428
- [27] Wu C W, Kothare M V, Sircar S. Equilibrium adsorption isotherms of pure N_2 and O_2 and their binary mixtures on LiLSX zeolite: experimental data and thermodynamic analysis. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(17): 7195