

微型四塔变压吸附制氧实验研究

章新波, 刘应书, 杨 雄, 刘文海, 张 辉

(北京科技大学机械工程学院气体分离工程研究所, 北京 100083)

摘要: 实验研究了原料气量、产品气量、分子筛量及吸附器高径比等工艺参数对微型四塔变压吸附制氧系统产品气纯度和回收率的影响, 并对压力曲线进行了分析。实验结果表明, 随着原料气进气流量的增加, 产品气纯度增加而回收率降低; 随着产品气流量的增加, 产品气纯度下降, 而产品回收率升高; 随着分子筛量的增加, 产品气纯度先增加后减小; 产品气纯度随高径比的增加先增大后减小, 合适的吸附塔高径比为 5.3 左右, 其值需实验确定; 通过对压力曲线的分析, 得到系统最高压比约为 2.78。

关键词: 四塔; 变压吸附; 制氧; 实验研究; 产品气纯度; 产品回收率; 压比

中图分类号: TQ116.14

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)04-0068-04

Experimental study on a miniature four-column pressure swing adsorption oxygen system

ZHANG Xin-bo, LIU Ying-shu, YANG Xiong, LIU Wen-hai, ZHANG Hui

(Institute of Gas Separation Engineering, School of Mechanical Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of operating parameters, such as feed flowrate, product flowrate, adsorbent amount and adsorbent length-to-diameter ratio, on product purity and recovery of a miniature four-column PSA oxygen system are experimentally investigated, and the pressure curve is analyzed at the same time. The result of experiment indicates the product purity would be better when the feed flowrate turns increasing, whereas the product recovery reduces. Also it is confirmed that the product recovery increases and the product purity decreases when the product flowrate turns increasing. According to the experiment, the product purity increases at first and decreases afterward when the adsorbent amount has kept increasing, and it behaves the same when the length-to-diameter ratio has kept increasing. The proper value of the ratio is about 5.3 which must be measured by the experiment, and the analysis of the pressure curve shows the max value of the pressure ratio is about 2.78.

Key words: four-column; pressure swing adsorption; oxygen generation; experimental study; product gas purity; product recovery; pressure ratio

变压吸附(Pressure Swing Adsorption, PSA)制氧工艺从最初的 Skarstrom^[1]循环到现在工业上的常用流程, 在技术上经历了许多改进, 包括多床变压吸附工艺的出现, 顺向降压和压力均衡(均压)等步骤的采用, 以及同一吸附塔内多种吸附剂的联合使用等, 促进了变压吸附分离技术的发展。随着变压吸附技术的不断成熟, 变压吸附制氧在装置规模上正朝大型化、微型化及高纯度 3 个方向发展。在微型化方面, 微型变压吸附制氧技术主要是用于医用保健制氧机, 要求制氧机具有体积小、质量轻、移动方便、噪声小和能耗低等特点^[2]。同时, 微型制氧机的循环工艺流程也在不断的发展中。最近, 美国 SeQual 技术公司利用旋转阀技术, 研发了一种便携式的医用多

塔变压吸附制氧装置。这些微型医用制氧机在吸附循环过程的复杂化方面同早期的 Skarstrom 循环有很大的不同^[3]。微型医用制氧机采用多塔变压吸附制氧工艺, 有利于获得高的产品气纯度和回收率, 减小压缩机功率, 降低能耗, 同时也能降低吸附塔高度, 从而能减小制氧机的体积。另外, 多塔流程相对于二塔流程, 操作更加平稳, 减少了流量和产品纯度的波动。但吸附塔数目的增加也增大了设备投资费用, 因此四塔变压吸附流程往往应用较广^[4]。

四塔变压吸附制氧过程的基本原理同单塔是一样的。影响四塔变压吸附制氧过程的因素包括吸附剂的性质、吸附和解吸的时间、吸附塔的尺寸、吸附和解吸压力、反吹量、原料气量和产品气量以及原料

收稿日期: 2008-11-18

作者简介: 章新波(1982-), 男, 博士生; 刘应书(1960-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高炉喷煤、变压吸附气体分离研究, 通讯联系人, 010-62332751, xinbo9978@sina.com.cn。

气温度和湿度等。由于这些影响因素相互之间强烈耦合,且四塔系统塔与塔之间相互偶联,仅仅通过数值模拟的手段得到合理的、最优的参数配置是非常困难的^[5-7]。因此,对于微型变压吸附制氧过程,采用实验方法确定和优化一些系统配置参数是非常必要的。

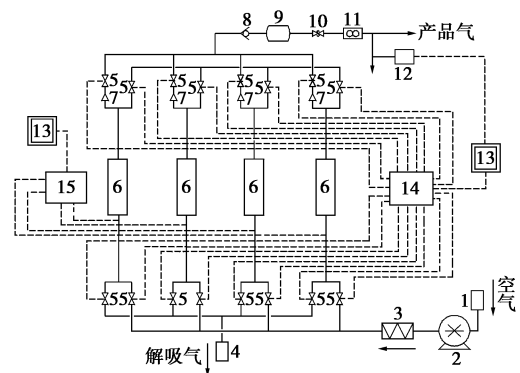
虽然包括均压及产品气升压步骤的多塔 PSA 循环系统在工业上得到广泛的应用,但是却很少有公开详细的工艺过程的数据,大部分公开的实验数据都是仅限于 1~2 塔的系统^[8]。本文中拟对实验室建立的微型四塔变压吸附制氧设备的制氧效果进行实验研究,采用 N51 型沸石分子筛作为实验用吸附剂,探讨了进气量、产品气量、分子筛量及吸附塔高径比等工艺参数对微型四塔变压吸附制氧系统氧气产品纯度和回收率的影响,并对采集的压力曲线进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验装置

如图 1 所示,建立了 1 套微型的四塔变压吸附制氧实验装置。

该实验装置通过 PLC 控制器控制电磁阀的开启,可实现无均压及产品端均压 2 种流程。空气经过滤器净化,经压缩机升压后进入冷却器冷却,再由控制阀进入装有沸石分子筛的 4 个吸附塔进行吸附



1—过滤器;2—空气压缩机;3—冷却器;4—消音器;5—电磁阀;
6—吸附塔;7—节流阀;8—单向阀;9—储气罐;10—限压阀;
11—流量计;12—测氧仪;13—上位计算机;14—PLC 控制器;
15—压力变送器

图 1 四塔变压吸附制氧实验装置

分离。分离后的产品气一部分进入储气罐,经流量计流出,一部分对另 1 个吸附塔进行反吹清洗,而氮气及其他组分在解吸时经消音器排入大气。氧气的流量通过流量计调节,氧气的体积分数用 ZO-101T 型氧化锆氧量分析仪测量,测量精度为 $\pm 2\%$ 。各个塔内的压力变化通过压力信号采集器采集,通过与上位计算机连接,可以得到压力变化的数值信号。PLC 控制器控制电磁阀的切换时间,该控制器通过 RS-232 适配器与上位计算机连接,可以通过上位计算机改变吸附塔的切换时间。

(上接第 67 页)

(7)生物发酵电厂能够为当地农民提供大量的有机肥料,可以减轻当地化肥用量,改善当地土壤活力,为当地发展绿色农业提供了一定的基础。

(8)这种生物发酵电厂如果建成,将成为国内首家。因此它的成功必会对大规模开发利用我国的生物质能,加快我国分布式能源建设,缓解我国电力供应安全与环境保护的双重压力将起到重要的作用。

参考文献

- [1] 李建锋,郝继红,吕俊复,等.循环流化床锅炉掺烧生物质前景研究.电站系统工程[J].2007,23(6):37-39.
- [2] 张荣成,李秀金.作物秸秆能源转化技术研究进展[J].现代化工,2005(6):14-17.
- [3] 寇建平,赵立欣,田宜水,等.中国农村可再生能源发展现状与趋势[C]//中国农村生物质能源国际研讨会暨东盟与中日韩生物质能源论坛论文集.北京:中国农业出版社,2008.
- [4] 高祥照,马文奇,马常宝,等.中国作物秸秆资源利用现状分析[J].华中农业大学学报,2002,21(3):242-247.
- [5] 袁振宏,吴创之,马隆龙,等.生物质能利用原理与技术[M].北

京:化学工业出版社,2005.

- [6] 李连华,马隆龙,袁振宏,等.农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J].农业环境科学学报,2007,26(1):335-338.
- [7] 高志坚,李秀金,杨懂艳,等.玉米秸中温与常温厌氧生物气化的比较研究[J].农业工程学报,2003,19(5):214-217.
- [8] 楚莉莉,杨改河,张翠丽,等.不同温度条件下农作物秸秆产气效率研究[J].干旱地区农业研究,2008,26(2):190-193,199.
- [9] 杨世铭,陶文铨.传热学[M].北京:高等教育出版社,1998.
- [10] 康佳丽,李秀金,朱保宁,等.NaOH 固态化学预处理对麦秸沼气发酵效率的影响研究[J].农业环境科学学报,2007,26(5):1973-1976.
- [11] Yang Dongyan, Li Xiujin, Gao Zhijian, et al. Improving biogas production of corn stalk through chemical and biological pretreatment: A preliminary comparison study[J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(5): 209-213.
- [12] Luo Qingming, Li Xiujin, Zhu Baoning, et al. Anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stalk[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(2):111-115.
- [13] 茹菁宇,尹雯,王家强,等.农田秸秆高温耗氧堆肥试验研究[J].可再生能源,2007,5(2):37-40.
- [14] 中华人民共和国农业部.NY525—2002 有机肥料[S].北京:中国标准出版社,2002-08-27. ■

1.2 循环过程

四塔变压吸附制氧工艺时序如表 1 所示,每个塔都要经过吸附(A)、一次均压降(ED1)、二次均压降(ED2)、逆放(D)、清洗(P)、一次均压升(ER1)、空操作(—)、二次均压升(ER2)及最终充压(FR)几个工艺步骤。以塔 I 为例,具体经过的步骤为:

(1) 吸附塔 I 经升压后,继续进入原料气,使原料气在一定的压力下吸附,在吸附塔出口浓度波的透过点未出现前,即在塔顶末端仍保留一段未使用的吸附剂层时,停止进气,所得的气体产品一部分作为产品放出,一部分作为塔 III 的清洗用气,残留于塔内的产品气,用于其他塔的升压。

(2) 一次均压降。塔 I 同压力塔 III 相连,直至 2 塔压力均衡,完成一次均压降步骤。

(3) 二次均压降。塔 I 同压力最低的塔 IV 相连,直至 2 塔压力均衡,完成二次均压降步骤。

(4) 逆放。开启塔 I 进口阀,使残余气体降至最低的压力,使已吸附的杂质排除一部分。

(5) 清洗。用塔 III 产生的一部分产品气清洗塔 I,使塔 I 内残余的杂质清洗干净,吸附塔得到再生。

(6) 一次均压升。用塔 II 的部分产品气体使塔 I 进行一次升压。

(7) 空操作。作为实现循环的一个步骤,塔 I 在这个阶段不进行任何操作。

(8) 二次均压升。用塔 III 的部分产品气体使塔 I 进行二次升压,为下一步升压做好准备。

(9) 最终充压。塔 I 在二次均压升步骤后,经原料气升压至吸附压力,为下一步吸附做准备。

各个塔经过上述 9 个步骤后,完成一次循环。

表 1 四塔变压吸附制氧时序表

分步骤	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
吸附塔 I	A	A	A	A	ED1	ED2	D	P	ER1	—	ER2	FR
吸附塔 II	—	ER2	FR	A	A	A	A	ED1	ED2	D	P	ER1
吸附塔 III	D	P	ER1	—	ER2	FR	A	A	A	A	ED1	ED2
吸附塔 IV	A	ED1	ED2	D	P	ER1	—	ER2	FR	A	A	A

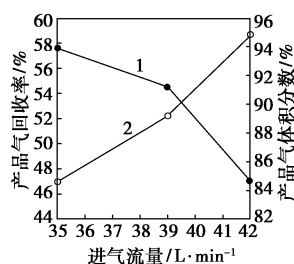
2 实验结果和讨论

实验结果示于图 2 至图 6 中。在下面的讨论中,产品气浓度定义为产品气中氧气量与产品气量之比。在所有的实验中,都采用 N51 型分子筛作为实验用吸附剂,实验环境温度为 25℃。

2.1 原料气流量对氧气浓度及回收率的影响

图 2 所示为原料气流量对产品气纯度以及回收

率的影响,其中产品气量、分子筛量及吸附塔高度和直径保持定值。



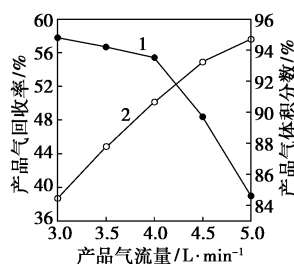
1—回收率;2—产品气浓度

图 2 进气流量对产品纯度及回收率的影响

由图 2 可知,随着原料气量的增加,产品气纯度逐渐升高,而回收率则逐渐降低。对于本文中所述的微型四塔变压吸附制氧实验装置,当原料气流量为 42 L/min 时,产品气体积分数达 94.8%,回收率为 47%。实验结果表明,原料气量对四塔变压吸附制氧过程具有很大的影响。当原料气流量小于一定值时,在保证产品气流量的条件下,产品气浓度达不到要求;而原料气流量大于一定值时,回收率降低,能耗升高。因此,应当合理地平衡原料进气流量与产品气浓度和回收率的关系,选择最佳原料进气量。

2.2 产品气流量对氧气浓度及回收率的影响

图 3 所示为产品气流量对产品气纯度以及回收率的影响,其中原料气量、分子筛量及吸附塔高度和直径保持定值。



1—产品纯度;2—回收率

图 3 产品气流量对产品纯度及回收率的影响

由图 3 可知,随着产品气流量的增加,产品气纯度下降而回收率升高。这是由于随着产品气流量的增加,单位时间内从吸附器出来的产品气体积增加,吸附器内的浓度波速率变快,导致过早的穿透,产品气浓度降低;另一方面,产品气流量加大,相当于解吸的气体更少,因此,回收的气体越多,回收率升高。要想保持合理的产品气纯度,必须以较低的产品回收率为代价。从图 3 中可以看出,当产品气体积分数大于 90% 时,产品气最高回收率为 50.1% 左右。

2.3 分子筛量对氧气浓度的影响

图4是在相同的进气量、产品气量及吸附塔直径的条件下,产品气纯度随相对分子筛量的变化曲线。

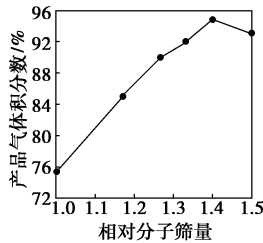


图4 相对分子筛量对产品纯度的影响

由图4可知,随着分子筛量的增加,氧含量迅速增加,达到最大值后逐渐减小。对于微型变压吸附制氧,分子筛量直接决定着氧气的产量。分子筛量小于某一值时,其产氧量小,在保证产品气流量的条件下,氧含量较低;当分子筛量大于某一值时,由于分子筛量的增加,吸附塔床层阻力加大,并且使得吸附周期变长,分子筛利用率降低,这几个因素综合起来会导致产品气氧含量降低。

2.4 吸附塔高径比对氧气浓度的影响

图5是在相同的产品气量及分子筛量的条件下,产品气纯度随吸附塔高径比的变化曲线。

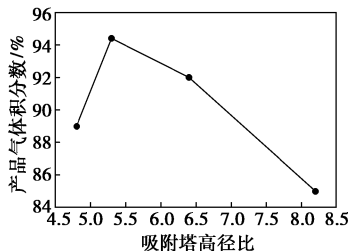


图5 吸附塔高径比对产品纯度的影响

由图5可知,当产品气流量保持一定值时,产品气纯度随高径比先增大后减小。高径比对微型四塔变压吸附制氧效果的影响较为明显。高径比较小时,吸附塔高度较低,吸附阻力较小,空气在吸附塔中的停留时间较短,氮气吸附不充分,因此分离制取的氧含量较低;当高径比过大时,吸附时间过长,单位时间内吸附循环数减少,从而分子筛的利用率降低,因此,高径比过大时氧含量又开始降低。最佳高径比需通过实验确定,该实验条件下较为合适的吸附塔高径比为5.3左右。

2.5 压力曲线分析

图6是通过上位计算机自动采集的4个吸附塔在1个周期内塔内压力变化的曲线。

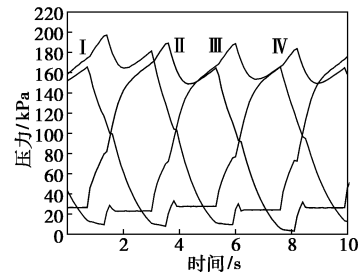


图6 1个周期内四塔压力变化曲线

通过图6可以看出,制氧过程的最高吸附绝对压力和最低解吸绝对压力分别约为296 kPa和103 kPa,最高压比约为2.87。这是由于采用了二次均压工艺过程,使得吸附塔在一个相对较高的压力基础上进行升压,最后导致吸附压力偏高。另外从图6还可以看出,4个吸附塔并不是在完全对称的条件下进行操作,塔I的吸附压力最高,塔II的解吸压力最低。节流阻力不对称、阀门开度不同以及吸附塔装填不一致等因素都会造成吸附操作的不对称,一般来说,为了获得更好的制氧效果,系统应尽可能在对称操作的条件下运行。

3 结论

(1)对于微型四塔变压吸附制氧装置,随着原料气进气流量的增加,产品气纯度增加而回收率降低,应当合理平衡产品气浓度和回收率的关系,选择最佳原料进气量。

(2)随着产品气流量的增加,产品气纯度下降,而产品回收率升高。

(3)随着分子筛量的增加,产品气纯度先增加后减小,存在最佳的分子筛量值。

(4)产品气纯度随高径比的增加先增大后减小,合适的高径比为5.3左右,其值需实验确定。

(5)通过对压力曲线的分析,得到系统最高压比为2.87,并发现系统存在着不对称性的操作,一般来说,为了获得更好的制氧效果,微型四塔制氧系统应尽可能在对称的条件下进行操作。

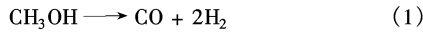
参考文献

- [1] Skarstrom C W. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption: US, 2944627[P]. 1960-07-12.
- [2] 卜令兵,刘应书,张德鑫,等. 小型变压吸附制氧技术试验研究[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(1): 60-64.
- [3] Santos J C, Portugal A F, Magalhaes F D, et al. Simulation and optimization of small oxygen pressure swing adsorption units[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(26): 8328-8338.

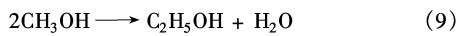
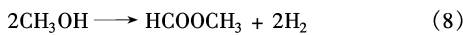
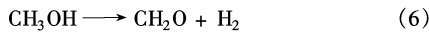
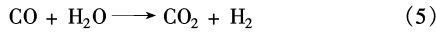
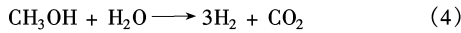
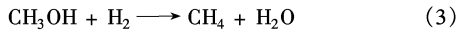
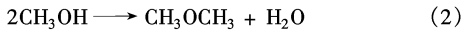
(下转第73页)

2 催化剂的选择

甲醇的裂解反应方程式为:



同时反应体系中还可能存下列一些副反应:



要抑制这些副反应的发生,需要选择适当的催化剂。它不仅要有高活性,还必须具有高选择性,同时又要有良好的低温活性。应用于甲醇裂解反应的催化剂有很多,包括贵金属催化剂(如 Pd、Pt)和非贵金属催化剂(如 Cu、Cr、Ni、Zn)等。

Cu-Cr 催化体系是高活性甲醇低温分解催化剂,加入 Mn、Mg、Ba、Si 等助剂进行改性后能进一步提高 Cu-Cr 催化剂的活性、稳定性及选择性^[4-7]。Cu/Cr/Si/Mn 多元催化剂通过其各种组分的协同作用而具有最佳的性能,300℃时甲醇的转化率及 CO 的选择性均可以达到 80% 以上。同时 Cu-Cr 催化剂具有一定的再生性,催化剂利用率较高。先用空气或氧气在 300 ~ 450℃ 下进行氧化,随后在 200 ~ 300℃ 用 H₂ 还原,能使 Cu-Cr 催化剂几乎完全恢复活性^[8]。因此,选用 $d = 2.5 \text{ mm}$ 的改性 Cu-Cr-Mn 催化剂颗粒作为裂解主反应区的催化剂。选用 $d = 3.5 \text{ mm}$ 的 SiO₂ 颗粒与 Cu-Cr 催化剂颗粒作为蒸发裂解区的催化剂,其中 SiO₂ 颗粒数与 Cu-Cr 颗粒数相同。选用 $d = 3.5 \text{ mm}$ 的 Cu-Cr 催化剂颗粒作为反应器缓冲区的催化剂。

3 实验装置系统设计与实验方法

实验用反应器主体的主要结构参数见表 1,电加热管直径为 20 mm,实验装置系统图见图 2。实验中用 GC-2000A 型色谱分析仪来检测裂解气中气体的组成,用气体流量计来检测裂解气的体积流量。

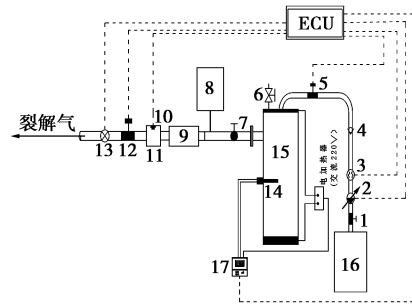
(上接第 71 页)

- [4] 周理,吕昌忠,边守军,等.非耦联吸附塔新变压吸附工艺的实验研究[J].化工学报,2003,54(5):639-645.
- [5] 王啸,马正飞,周汉涛,等.两床变压吸附空分制氧过程的模拟[J].天然气化工,2003,28(1):50-56.
- [6] Kenneth G, Teague J, Thomas E. Predictive dynamic model of a small

用电磁阀来控制甲醇滴加管与裂解气传输管的通断,用热电偶来检测反应器的温度,用温控仪来控制反应器的温度,用甲醇计量泵与甲醇流量计来精确控制甲醇的通入量。控制系统 ECU,以单片机为核心控制单元。控制系统主要完成对电磁阀的开闭控制,甲醇与气体流量信号的检测与显示,反应器温度信号的显示与控制,甲醇滴加流量的控制。

表 1 裂解反应器主体的主要结构参数 mm

缓冲区长度	裂解主反应区长度	蒸发裂解区长度	裂解气出口高度	裂解气出口直径	甲醇管直径	甲醇滴加出口区长度	反应器直径	反应器高度
150	300	150	580	630	20	130	150	700



- 1,7—截止阀;2—甲醇计量泵;3—甲醇流量计;4—单向阀;
- 5,12—电磁阀;6—放气阀;8—色谱分析仪;9—冷却管;
- 10—压力传感器;11—缓冲箱;13—气体流量计;14—热电偶;
- 15—反应器;16—甲醇箱;17—温控仪

图 2 实验装置系统示意图

装置中反应温度由热电偶进行检测,由温控仪进行控制与显示反应温度,使反应温度处于恒温,反应温度可以通过调节温控仪上的参数进行改变,可由改变 ECU 的控制参数输入值来调节温控仪的参数。装置中甲醇流量由流量传感器进行检测,由 ECU 进行显示与控制,ECU 通过调节甲醇计量泵的电压输入信号来调节计量泵的转速,从而调节甲醇通入流量,甲醇流量值由 ECU 的控制参数输入值来进行确定。

4 实验结果与分析

4.1 反应温度的影响

甲醇加料速度是甲醇通入反应器的流量与反应

- pressure swing adsorption air separation unit[J]. Ind Eng Chem Res, 1999,38(10):3761-3775.
- [7] Serbezov A, Sotirchos S V. Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: Application to pressure swing adsorption[J]. Chem Eng Sci, 1999,54:5647-5666.
- [8] Chiang A S T, Chang Y D. Experimental study on a four-bed psa air separation process[J]. AIChE Journal, 1994,12(40):1996-1982. ■