

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160191

中间气两步充压对快速真空变压吸附制氧的影响

祝显强^{1,3}, 刘应书^{1,2}, 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 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;

³ 江苏昊泰气体设备科技有限公司, 江苏 丹阳 212300)

摘要: 针对快速变压吸附制氧浓度和回收率低问题, 提出了用于提高产氧浓度和回收率的中间气两步充压的快速真空变压吸附流程, 并对该流程进行了研究。结果表明: 在快速真空变压吸附制氧过程中, 中间气先在出气端充压可以有效提高产氧浓度, 之后再在进气端充压可提高氧气回收率。出气端充压前中间气压力及氧浓度和进气端充压后床层压力是影响产氧浓度和回收率提高的关键参数。当吸附和解吸压力分别为 240、60 kPa 时, 循环氧气回收率为 34.57%, 且每天产单位吨氧需吸附剂量为 61.18 kg · TPD⁻¹。

关键词: 吸附; 分离; 制氧; 充压; 数值模拟

中图分类号: TQ 028.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2016) 10—4264—09

Effect of two-step pressurization with intermediate gas on rapid vacuum pressure swing adsorption process for oxygen generation

ZHU Xianqiang^{1,3}, LIU Yingshu^{1,2}, YANG Xiong¹, LIU Wenhai¹, LI Yongling¹

(¹ School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; ² Beijing Key Laboratory for Energy Saving and Emission Reduction of Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; ³ Jiangsu Oxtex Air Equipment & Technology Co., Ltd., Danyang 212300, Jiangsu, China)

Abstract: An improved rapid vacuum pressure swing adsorption (RVPSA) process, namely, two-step pressurization with intermediate gas, was proposed to improve performance of miniature oxygen concentrators, which were based on rapid pressure swing adsorption (RPSA) technology. The experimental results on the new process show that pressurization with intermediate gas at the exhaust end could effectively improve oxygen purity and re-pressurization with intermediate gas at the feed end could improve recovery. The pressure and oxygen purity of intermediate gas at the exhaust end before pressurization as well as the bed pressure after re-pressurization of intermediate gas at the feed end were key parameters for improving oxygen purity and recovery of the production. At the adsorption pressure of 240 kPa and the desorption pressure of 60 kPa, the improved RVPSA process exhibited recovery of recycling oxygen up to 34.57% and the BSF at 61.18 kg · TPD⁻¹ for producing a ton of oxygen per day.

Key words: adsorption; separation; oxygen generation; pressurization; numerical simulation

引 言

快速变压吸附 (rapid pressure swing adsorption,

RPSA) 工艺具有周期短、生产率高等优点, 特别适用于微型医疗制氧领域^[1-4]。RPSA 最初是由 Kadlec 等^[5-7]提出的, 在单吸附床内操作, 循环由升

2016-02-22 收到初稿, 2016-07-01 收到修改稿。

联系人: 杨雄。第一作者: 祝显强 (1989—), 男, 博士研究生。

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

Received date: 2016-02-22.

Corresponding author: YANG Xiong, kindy_yang@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51306017) and the Key Technology and Industrialization Project of Emergency Rescue Breathing Equipment (Z141100000714007).

压吸附和降压解吸组成, 但回收率很低($<10\%$)。为了改善性能, 研究人员对 RPSA 制氧过程的充压^[8-9]、解吸^[10-13]、压降^[1]及吸附器结构^[14-15]等因素进行模拟研究, 结果表明压降、传质阻力及非等温性等因素是影响制氧效果的主要因素。之后, Chai 等^[3]搭建了微型 RPSA 制氧实验装置, 研究循环周期缩短对床层因子^[16](即每天产单位吨氧需吸附剂量) [bed size factor (BSF), kilograms of adsorbent in pressure swing adsorption unit per ton of contained O_2 per day production rate (TPD)]的影响, 当吸附和解吸压力比为 4 及循环周期约为 5 s 时, BSF 最小为 $10\sim 25\text{ kg}\cdot\text{TPD}^{-1}$, 该性能表明应用 RPSA 技术的制氧机吸附床有大幅度缩小的潜力。为了推进 RPSA 制氧技术应用, Rama Rao 等^[17-19]搭建了较大的基于 Skarstrom 循环 RPSA 制氧实验装置, 研究了吸附剂及吸附压力对制氧性能影响, 当吸附和解吸压力分别为 400、100 kPa 时, 氧气回收率约为 25%, 且 BSF 最小约为 $44\text{ kg}\cdot\text{TPD}^{-1}$, 但存在吸附压力高或回收率低的问题。Wu 等^[20]在上述实验装置中研究具更高分离因子的制氧吸附剂对 RPSA 制氧性能的影响, 吸附和解吸压力分别为 320、100 kPa 时, 氧气回收率为 30.7%, BSF 约为 $68\text{ kg}\cdot\text{TPD}^{-1}$, 但吸附压力仍较高。高吸附压力的快速循环易引起吸附剂流化、团聚及粉化等不利影响^[21-23], 尤其对于 RPSA 中为减小传质阻力所用的细颗粒吸附剂^[1]。

快速真空变压吸附 (rapid vacuum pressure swing adsorption, RVPSA) 的设计则会削弱上述不利影响并会获得更好循环性能^[21], 而微型压缩真空一体技术发展^[24]为 RVPSA 的实现提供了可能。祝显强等^[25]研究了 RVPSA 制氧的中间气出气端充压过程, 吸附和解吸压力分别为 240、60 kPa 时, 氧气回收率为 29.45%, BSF 约为 $83\text{ kg}\cdot\text{TPD}^{-1}$, 但回收率仍较低。综上所述, RPSA 制氧研究取得了较大进展, 但仍存在回收率低等问题。两塔变压吸附循环中常用两端均压或多次均压的方法来提高回收率^[26-27], 为此, 提出用含较高氧浓度的中间气分别在出气端和进气端充压的两步充压来提高回收率, 并研究工艺参数对产氧性能的影响, 以期 RPSA 制氧技术进一步研究提供参考。

1 研究方法

1.1 RVPSA 制氧实验

1.1.1 实验装置

图 1 为带有中间气两步充压的

RVPSA 制氧实验系统, 装填制氧吸附剂 100 g, 装填高度 0.24 m, 塔径 0.03 m。吸附塔上端设置有利于收集吸附结束后传统 RPSA 循环中被直接排放气体的缓冲罐 13 和 14, 其体积分别为 0.15、0.1 L。由于回收的这部分气体氧浓度较产品气的氧浓度低, 故称之为中间气。根据中间气氧浓度大小分两次回收, 氧浓度较高的中间气先收集到缓冲罐 13, 节流阀 12 用于调节中间气浓度, 而后部分氧浓度较低的中间气收集到缓冲罐 14。吸附床完成解吸后先用缓冲罐 13 中的中间气在出气端充压, 后再用缓冲罐 14 中的中间气在进气端充压。

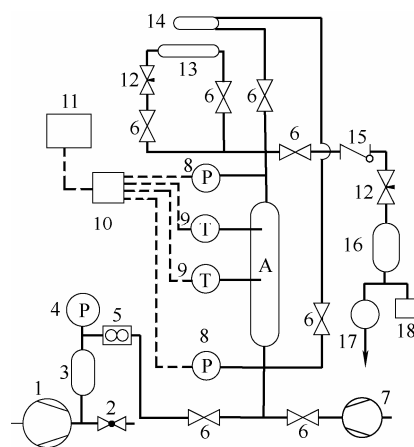


图 1 RVPSA 实验系统

Fig.1 Schematic diagram of RVPSA experimental unit

1—air compressor; 2—valve; 3—feed gas tank; 4—pressure gauge; 5,17—flowmeter; 6—solenoid valve; 7—vacuum pump; 8—pressure sensor; 9—thermocouple; 10—data acquisition system; 11—computer; 12—throttle; 13, 14—intermediate gas tank; 15—check valve; 16—product tank; 18—oxygen detector

测量部分所用的仪器为 TY-3800 磁氧分析仪, 测量范围为 $0\sim 100\%$, 测量精度为 $\leq 0.3\%$ FS, 分辨率为 0.01%; 精密压力表量程为 $0\sim 0.4\text{ MPa}$, 精确度等级 0.4 级; 精密真空表, 量程为 $0\sim -0.1\text{ MPa}$, 精确度等级 0.4 级; DK800-6F 型浮子流量计, 测量范围 $0\sim 2\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 准确度为 2.5 级; LML-2 湿式气体流量计, 额定流量 $0.5\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 准确度为 $\pm 1\%$; 直径为 0.3 mm T 型热电偶, 分辨率 $0.1\text{ }^\circ\text{C}$, 响应时间为 0.3 s, 用安捷伦 34972A 采集温度数据。

1.1.2 循环过程 具有中间气两步充压的 RVPSA 循环如图 2 所示, 循环步骤包括原料气充压 (feed pressurization, PR)、吸附 (adsorption, AD)、第 1 次收集中间气 (first recovery, RE1)、第 2 次收集

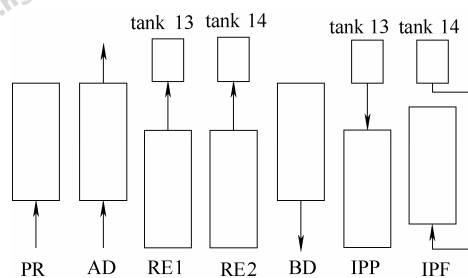


图 2 循环顺序

Fig.2 Cycle sequence

中间气 (second recovery, RE2)、降压解吸 (blowdown, BD)、中间气出气端充压 (intermediate gas pressurization from product end, IPP) 及中间气进气端充压 (intermediate gas pressurization from feed end, IPF)。

1.2 RVPSA 制氧数值模拟

1.2.1 控制方程建立 为了简化模型, 采取以下假设: 认为原料空气为 $N_2(79\%)$ 和 $O_2(21\%)$ 的理想气体混合物; 等温线模型采用扩展 Langmuir 方程; 吸附动力学采用 LDF 模型; 忽略径向扩散、浓度及温度分布; 忽略吸附剂颗粒内浓度和温度梯度; 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^[15]

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial (u c_i)}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

气相总质量守恒方程为^[15]

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

气相能量守恒方程为^[9, 11]

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

吸附剂能量守恒方程为^[9, 11]

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

吸附动力学为

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_{mi} - q_i) \quad (5)$$

床层压降 (Ergun 方程) 为

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

1.2.2 模型参数确定 吸附等温线模型为^[28]

$$q_{mi} = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^2 B_i p_i}, \quad K_i = K_{i1} \exp \left(\frac{K_{2i}}{T} \right), \quad B_i = b_i \exp \left(\frac{b_{2i}}{T} \right) \quad (7)$$

氧氮吸附热计算^[29]

$$\left[\frac{\partial \ln(p)}{\partial T} \right]_{q_{mi}} = - \frac{H_i}{RT^2} \quad (8)$$

吸附动力学参数计算^[30-31]

$$k_i = \frac{60 D_e}{C d_p^2} \quad (9)$$

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

床层平均孔隙率^[28]

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

组分质量轴向扩散系数^[1, 30]

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

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

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

气体与吸附剂间对流传热系数计算^[32]

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

气体与吸附器内壁间对流传热系数计算^[30]

$$Nu = \left(1 - \frac{d_p}{d_m} \right) Re^{0.61} Pr^{1/3} \quad (16)$$

由 Autosorb-1 吸附仪 (美国康塔) 及自制静态吸附仪^[33]测得吸附剂等温线, 并拟合得到 Langmuir 参数、拟合方差和相关系数见表 1。

表 1 吸附等温线 Langmuir 参数

Table 1 Values of Langmuir isotherm parameters

Parameter	Adsorbate	
	O ₂	N ₂
$K_i / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$	2.3123×10^{-5}	8.8739×10^{-5}
K_2 / K	1323.8841	1538.4227
b_1 / kPa^{-1}	2.2342×10^{-6}	6.5506×10^{-6}
b_2 / K	1754.3662	2067.2072
$H_i / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	14661.44	25451.65
variance	1.75×10^{-4}	2.97×10^{-3}
correlation coefficient	0.955	0.95

按式(9)~式(16)计算得到部分模型参数及物性参数见表 2。

1.2.3 边界条件 边界条件设置见表 3。

1.2.4 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 $\leq 10^{-4}$ 。

表 2 部分模型参数及物性参数

Table 2 Partial model parameters and physical parameters

Parameter	Value
$C_f / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1004 ^[34]
$C_s / \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1172 ^②
$h_f / \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	~208.09
$h_w / \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	~93.27
$k(\text{O}_2) / \text{s}^{-1}$	58.68 ^①
$k(\text{N}_2) / \text{s}^{-1}$	23.85 ^①
$K_f / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.02624 ^[34]
$K_s / \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.3 ^②
p_H / Pa	240000
$p_{\text{IPP}} / \text{Pa}$	70000—100000
$p_{\text{IPF}} / \text{Pa}$	80000—120000
p_L / Pa	60000
$p_{\text{RE1}} / \text{Pa}$	~200000
$p_{\text{RE2}} / \text{Pa}$	~160000
T_f / K	289.15
T_{RE} / K	289.15
T_w / K	289.15
ε_p	0.33 ^[30]
$\mu / \text{Pa} \cdot \text{s}$	1.83×10^{-5} ^[34]
$\rho_b / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	589.46
$\rho_s / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	1035

① LDF mass transfer coefficient was estimated by Eq. (9).

② Physical parameters offer by Manufacturer.

2 结果与讨论

2.1 模型验证结果

图 3 显示了产氧浓度模拟及实验值对比，随循环次数增加，产氧浓度逐渐增加，大约经过 30 个循环，浓度基本稳定，模拟值为 91.98%，比实验值高

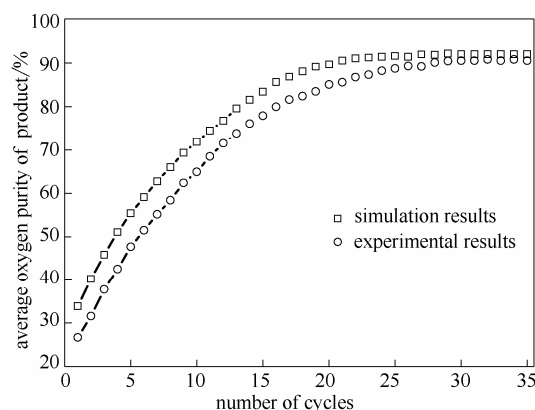


图 3 模拟产氧浓度与实验值的对比

Fig.3 Comparison of calculated oxygen purity with experimental results

1.18%。这是由于模拟中忽略氩气存在，而产品气中氩含量约为 3%^[28]。而循环初期误差较大是由于实验初始缓冲罐 13 和 14 中含有空气，模拟没考虑该因素。

图 4 为循环达稳定后床层轴向 $z=0.12 \text{ m}$ 及 0.22 m 位置处气体温度变化，气体温度在原料气和中间气进气端充压时快速上升，吸附时略有升高，两次收集中间气阶段略有下降，而降压解吸时快速下降，循环周期内温度变化约为 10°C ，而模拟和实验值误差在 2°C 以内，可认为模型能预测温度场变化。

2.2 中间气出气端充压对产氧过程的影响

2.2.1 中间气出气端充压对产氧浓度的影响 图 5 为有中间气出气端充压的 RVPSA 循环与仅有原料气充压的 RVPSA 循环产氧浓度随循环周期变化，其中产氧流量为 $0.75 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，中间气充压前的压力为 165 kPa。由图可以看出，产氧浓度随循环周期

表 3 边界条件^[22, 35]Table 3 Boundary conditions^[22, 35]

Step	$z=0(\text{inlet})$	$z=l(\text{outlet})$
PR	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_F - y), K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_f - T_i)$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_H + (p_{\text{IPF}} - p_H)(t/t_{\text{PR}} - 1)^2$
AD	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_F - y), K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_f - T_i), p = p_H$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$
RE1	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_H + (p_{\text{RE1}} - p_H)(t/t_{\text{RE1}})$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$
RE2	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_{\text{RE1}} + (p_{\text{RE2}} - p_{\text{RE1}})(t/t_{\text{RE2}})$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$
BD	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_L + (p_{\text{RE2}} - p_L)(t/t_{\text{BD}} - 1)^2$
IPP	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_L + (p_{\text{IPP}} - p_L)(t/t_{\text{IPP}})$	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_{\text{RE1}} - y), K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_{\text{RE}} - T_i)$
IPF	$D_L \frac{\partial y}{\partial z} = -u(y_{\text{RE2}} - y), K_f \frac{\partial T_f}{\partial z} = -u\rho_f C_f (T_{\text{RE}} - T_i)$	$\frac{\partial y}{\partial z} = 0, \frac{\partial T_f}{\partial z} = 0, p = p_{\text{IPP}} + (p_{\text{IPF}} - p_{\text{IPP}})(t/t_{\text{IPF}})$

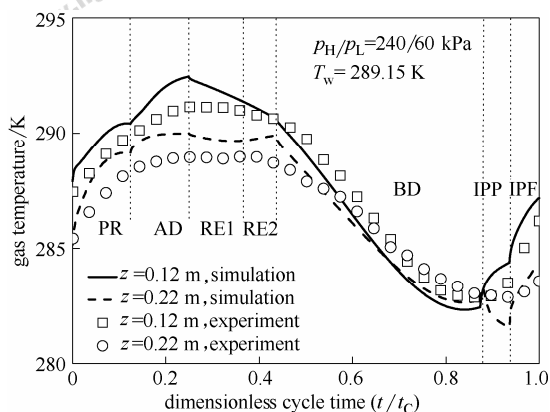


图 4 床层气体温度变化

Fig.4 Gas temperature changes during a cycle

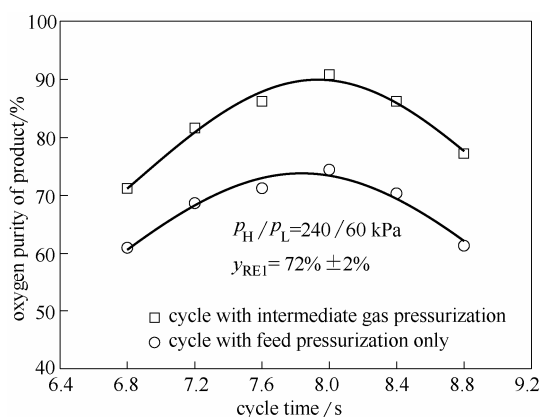
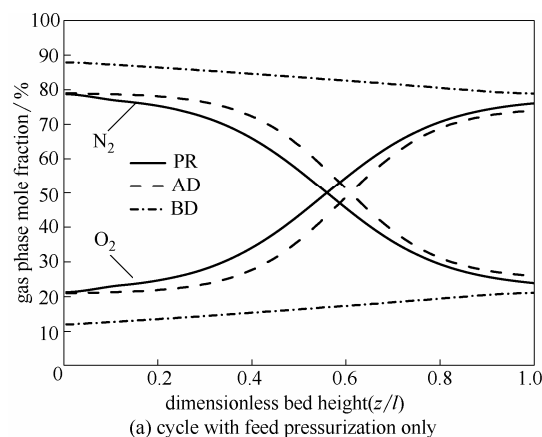


图 5 循环周期对产氧浓度的影响

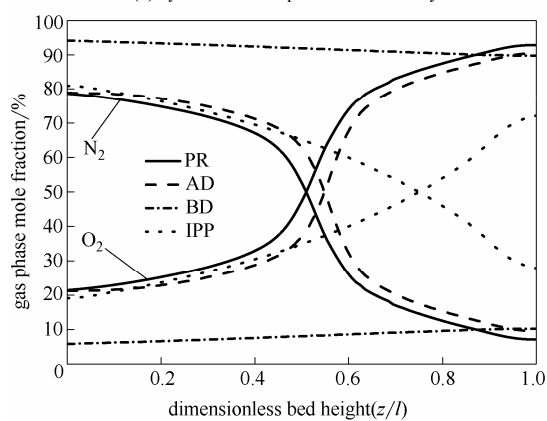
Fig.5 Effect of cycle time on oxygen purity of product

延长先增加后减小, 存在最佳循环周期。对有中间气充压的循环, 最佳周期为 8 s, 各步骤时间为 $t_{PR}=1$ s, $t_{AD}=1$ s, $t_{RE1}=1$ s, $t_{BD}=4.5$ s, $t_{IPP}=0.5$ s; 而对仅有原料气充压的循环, 最佳周期为 7.8 s, 各步骤时间为 $t_{PR}=2.3$ s, $t_{AD}=1$ s, $t_{BD}=4.5$ s。

由图 5 还可以看出, RVPSA 循环中增加中间气出气端充压后可有效提高产氧浓度, 循环周期为 8 s 时, 产氧浓度为 90.8%, 比仅有原料气充压的循环提高 16.35%。图 6(a)、(b)分别给出了仅有原料气充压的循环和有中间气出气端充压的循环床层气相组分浓度分布, 由图 6(a)可以看出, 仅有原料气充压的循环由于床层解吸不彻底, 吸附时气相氧浓度在轴向增加趋势平缓, 产氧浓度较低; 由图 6(b)可以看出, 增加中间气出气端充压后, 由于中间气的氧浓度较高, 出气端充压使靠近出气端床层部分氮气被“置换”为氧气, 并将氮气浓度波压缩, 使氮气更多地分布在进气端, 而出气端气相氧浓度快速提高, 从而吸附阶段获得较高氧浓度的产品气^[25]。



(a) cycle with feed pressurization only



(b) cycle with intermediate gas pressurization from product end

图 6 充压对气相组分浓度分布的影响

Fig.6 Effect of pressurization step on gas phase concentration distribution

2.2.2 中间气出气端充压前压力和氧浓度对产氧过程的影响 循环周期保持不变, 出气端充压前中间气压力对产氧浓度和充压结束后气相组分浓度分布的影响如图 7 所示。由图可以看出, 随着充压前中间气压力降低, 产氧浓度先增大后减小, 存在最大值; 中间气压力较高时气流速度快, 与吸附剂接触时间短, 对氮气“置换”不充分, 气相氧浓度提高幅度较小, 而压力较低时中间气中用于氮气“置换”的氧气较少, 气相氧浓度提高幅度也较小。

图 8 为出气端充压前中间气氧浓度对产氧浓度和充压结束后气相组分浓度分布的影响, 其中中间气出气端充压前压力为 165 kPa。由图可以看出, 随着中间气氧浓度升高, 产氧浓度也升高; 中间气氧浓度越高时, 充压时所“置换”的氮气更多, 靠近出气端气相氧浓度越高, 故产氧浓度也较高。

2.3 中间气进气端充压对产氧过程的影响

中间气先在出气端充压, 再在中间气进气端充压的 RVPSA 循环最佳周期仍为 8 s, 各步骤时间分别为 $t_{PR}=1$ s, $t_{AD}=1$ s, $t_{RE1}=1$ s, $t_{RE2}=0.5$ s, $t_{BD}=3.5$ s, $t_{IPP}=0.5$ s 及 $t_{IPF}=0.5$ s。图 9(a)为 RVPSA 循环中

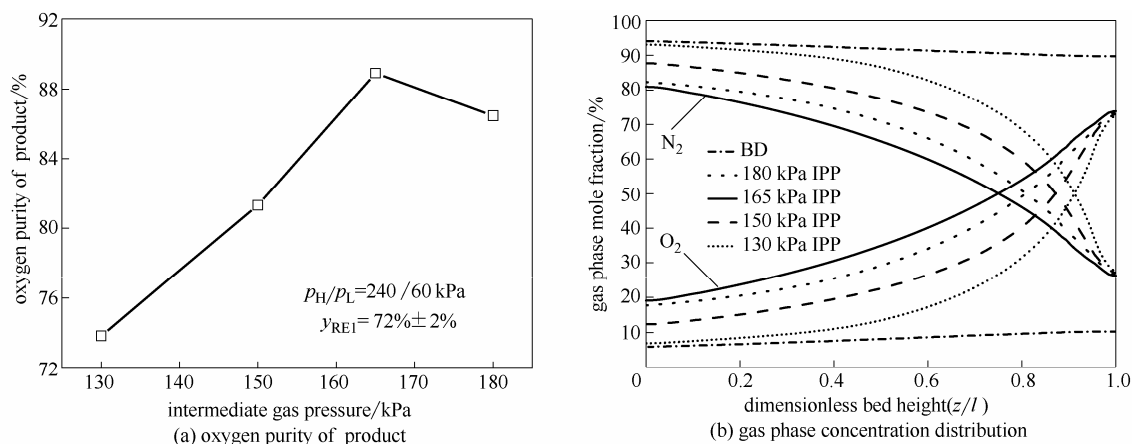


图7 充压前中间气压力对产氧浓度和气相组分浓度分布的影响

Fig.7 Effect of intermediate gas pressure on oxygen purity of product and gas phase concentration distribution

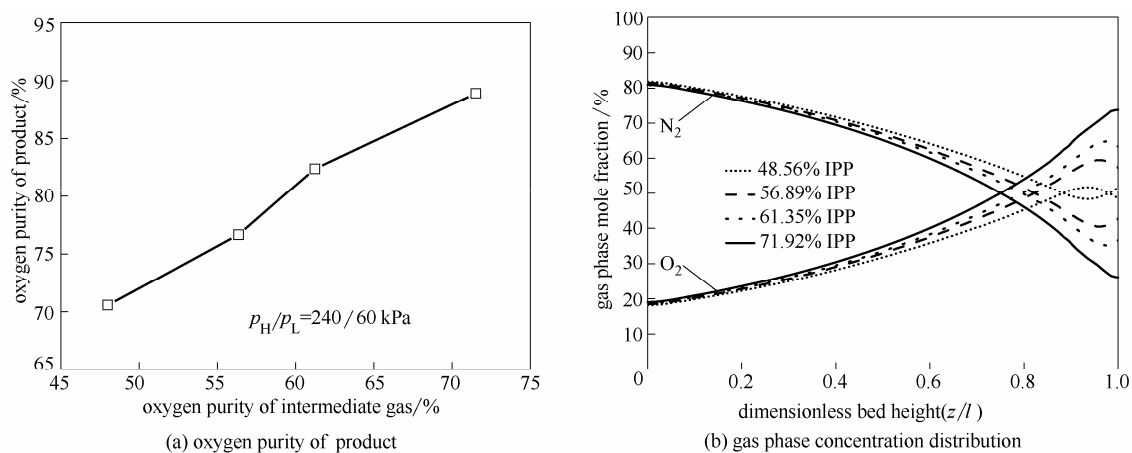


图8 充压前中间气氧浓度对产氧浓度和气相组分浓度分布的影响

Fig.8 Effect of oxygen purity of intermediate gas on oxygen purity of product and gas phase concentration distribution

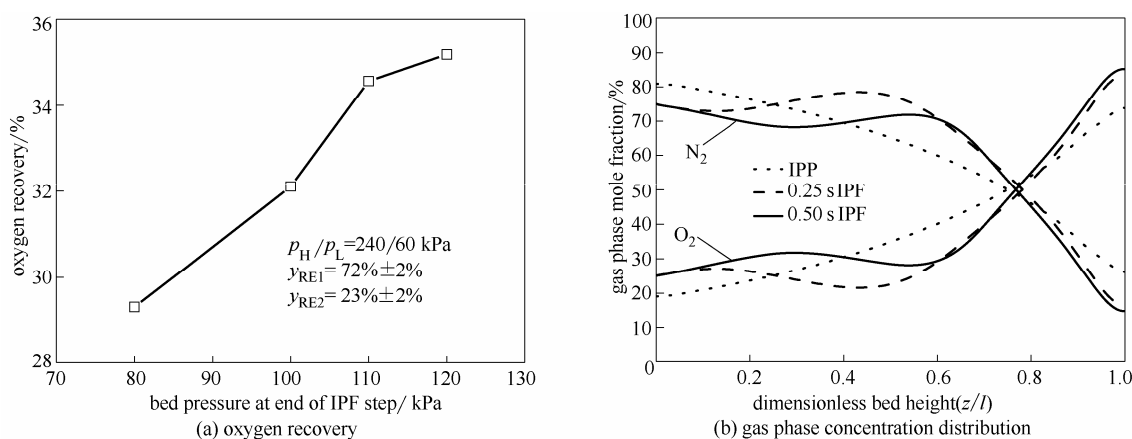


图9 中间气进气端充压后压力对回收率和浓度分布的影响

Fig.9 Effect of bed pressure at end of IPF step on recovery and gas phase concentration distribution

间气进气端充压后压力对回收率的影响，其中产氧流量为 $0.9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ，出气端充压前中间气的压力为 165 kPa。由图 9(a)可以看出，进气端充压后的床

层压力越高，氧气回收率越高，但随着床层压力进一步升高，回收率增加幅度逐渐减小，这是由于床层压力的升高需要更多的中间气，但中间气氧浓度

会随之下降。图 9(b)给出了中间气进气端充压过程中床层气相浓度分布的变化,随着中间气进气端充压进行,靠近进气端气相氧浓度快速提高,可减少用于充压的原料气,从而提高回收率。

2.4 基于中间气两步充压的 RVPSA 循环性能分析

2.4.1 吸附时间对循环性能的影响 改变中间气两步充压的 RVPSA 循环中的吸附时间,其他步骤时间不变,吸附时间对产氧浓度、回收率、BSF 及单位制氧能耗的影响如图 10 所示,制氧能耗按式(17)计算^[36]

$$W = \int_0^t \left\{ \frac{P_{\text{out}} V \gamma}{\eta \gamma - 1} \left[\left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \right\} dt \quad (17)$$

其中多变系数 γ 取 1.4, 多变效率 η 为 0.72。

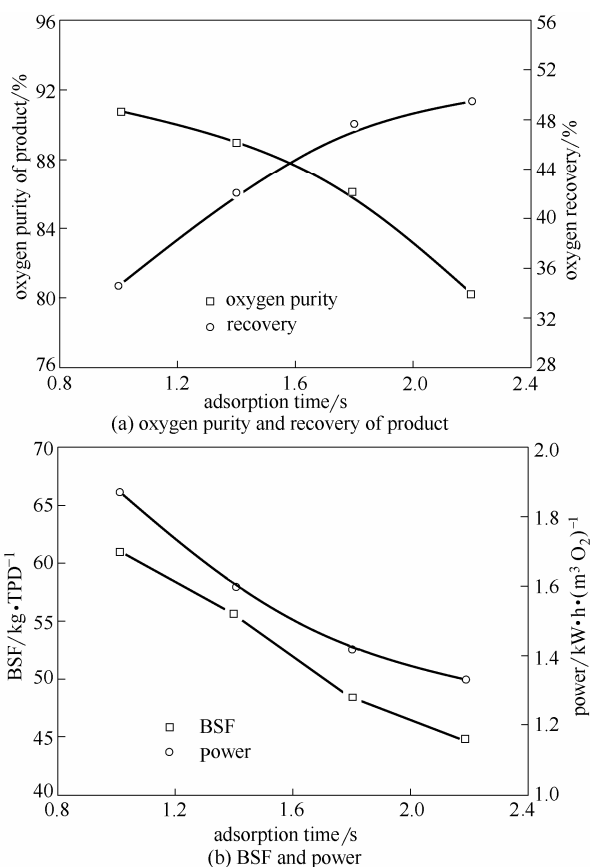


图 10 吸附时间对循环性能的影响

Fig.10 Effect of adsorption time on cycle performance

由图 10 可以看出,随着吸附时间的增加,产氧浓度、BSF 及单位制氧能耗逐渐下降,而回收率逐渐增加;当产品气中氧体积分数为 90.8% (产氧流量为 0.9 L·min⁻¹),回收率为 34.57%,比仅有中间气出气端充压的循环^[25]的回收率提高约 5%,比 Rama Rao 等^[17-20]的 RPSA 循环回收率提高约 5%~

10%, BSF 为 61.18 kg·TPD⁻¹,传统 PSA 制氧系统 BSF 约为 350 kg·TPD⁻¹^[3],充分说明 RPSA 生产率高的特点。而 RVPSA 制氧能耗 (约 90% O₂) 为 1.88 kW·h·(m³O₂)⁻¹,比传统产氧量≤3 L·min⁻¹的微型制氧机[能耗约 1.6 kW·h·(m³O₂)⁻¹]增加 17.44%,这是由于增加了真空泵 (O₂ 体积为标准状态下)。

2.4.2 循环 BSF 较高的原因分析 RVPSA 循环的 BSF 较高原因分析如下。表 4 给出了本文 RVPSA 和 Rama Rao 等^[17-20]的 RPSA 系统所用吸附剂对比。由表 4 可以看出,在压力和温度分别为 101.325 kPa 和 291 K 时,本文中吸附剂分离因子较小,是造成 BSF 较高的主要原因。

表 4 两种制氧吸附剂的性能对比

Table 4 Performance parameters of two nitrogen adsorbents

Parameter	Adsorbent	
	RVPSA	RPSA
$d_p \times 10^3/\text{mm}$	0.5	0.56
a	8.7	9.8 ^[37]
$H_i/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	14661.44/25451.65	13478.44/24570.95 ^[38]
manufacturer	Jianlong Micro-nano Novel Materials Co., LTD (China)	Zeochem Corporation

表 5 给出了本文 RVPSA 和 Rama Rao 等^[17-20]的 RPSA 系统设备及工艺参数对比。由表可知, RVPSA 循环由于两步充压使循环周期比 RPSA^[17-20]多 2 s, 且产气量较小,是造成 BSF 较高的重要原因。

表 5 设备及工艺参数的对比

Table 5 Comparison of equipment and process parameters

Parameter	RVPSA	RPSA
amount of adsorbent /kg	0.1	0.148
compressor/ vacuum pump	compressor: ~250 kPa, ~30 L·min ⁻¹ pump: ~50 kPa, ~20 L·min ⁻¹	cylinders
adsorber/m	$d_{\text{in}}=0.03, L=0.26$	$d_{\text{in}}=0.0498, L=0.127$
t_c/s	~8	~6
average product flow rate /L·min ⁻¹	0.9	2.2

3 结 论

(1) RVPSA 制氧过程中采用中间气出气端充压可以有效提高产氧浓度,而进气端充压可提高氧

气回收率，比仅有原料气充压的循环分别提高16.35%和5%。

(2) 带有中间气两步充压的RVPSA制氧循环中间气出气端充压前的压力及浓度和中间气进气端充压后压力是影响产氧浓度和回收率提高关键参数。

(3) RPSA工艺可有效降低BSF，当吸附和解吸压力分别为240 kPa和60 kPa，采用中间气两步充压的RVPSA制氧系统BSF为61.18 kg·TPD⁻¹。

符 号 说 明

a	分离因子
B_i, b_{1i}, b_{2i}	Langmuir 参数
C	亨利系数
C_f	气相比定压热容, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
C_s	吸附剂比定压热容, $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
c	气相浓度, $mol \cdot m^{-3}$
c_i	组分 i 的浓度, $mol \cdot m^{-3}$
D_e	有效扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
D_K	Knudsen 扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
D_L	轴向扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
D_m	分子扩散系数, $m^2 \cdot s^{-1}$
d_{in}	吸附床直径, m
d_p	吸附剂颗粒直径, m
H_i	组分 i 吸附热
h_f	气固对流传热系数, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
h_w	气壁对流传热系数, $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
K_f	气相热导率, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
K_i, K_{1i}, K_{2i}	Langmuir 参数
K_s	吸附剂热导率, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
k_i	组分 i 传质系数, s^{-1}
L	吸附器高度, m
l	装填高度, m
Nu	Nusselt 数
Pe	Peclet 数
Pr	Prandtl 数
p	气体压力, Pa
p_H	吸附压力, Pa
p_{IPF}	中间气进气端充压后压力, Pa
p_{IPP}	中间气出气端充压后压力, Pa
p_i	组分 i 的分压, Pa
p_{in}	进口压力, Pa
p_L	解吸压力, Pa
p_{out}	出口压力, Pa
p_{RE1}	第1次回收中间气后压力, Pa
p_{RE2}	第2次回收中间气后压力, Pa
q_i	组分 i 吸附量, $mol \cdot kg^{-1}$
q_{mi}	组分 i 平衡吸附量, $mol \cdot kg^{-1}$

R —— 气体常数, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Re —— Reynolds 数

T —— 温度, K

T_F —— 进气温度, K

T_f —— 气体温度, K

T_{RE} —— 中间气温度, K

T_s —— 吸附剂温度, K

T_w —— 环境温度, K

t —— 时间, s

t_C —— 循环周期, s

u —— 气流速度, $m \cdot s^{-1}$

V —— 进气流量, $m^3 \cdot s^{-1}$

y —— 气相组分体积分数

y_F —— 原料气中氧体积分数

y_{RE1} —— 第1次回收中间气中氧体积分数

y_{RE2} —— 第2次回收中间气中氧体积分数

z —— 吸附床轴向位置, m

μ —— 气体动力黏度, $Pa \cdot s$

ρ_b —— 堆积密度, $kg \cdot m^{-3}$

ρ_f —— 气体密度, $kg \cdot m^{-3}$

ρ_s —— 颗粒密度, $kg \cdot m^{-3}$

ε_b —— 床层空隙率

ε_p —— 颗粒孔隙率

γ_1 —— 床层轴向曲折因子

τ_p —— 颗粒曲折因子

下角标

i —— 组分 i

∞ —— 极值

References

- [1] RAMA RAO V, FAROOQ S. Experimental study of a pulsed pressure swing adsorption process with very small 5A zeolite particles for oxygen enrichment [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, **53**: 13157-13170.
- [2] RAMA RAO V, FAROOQ S, KRANTZ W B. Design of a two-step pulsed pressure swing adsorption based oxygen concentrator [J]. AIChE J., 2010, **56**(2):354-370.
- [3] CHAI S W, KOTHARE M V, SIRCAR S. Rapid pressure swing adsorption for reduction of bed size factor of a medical oxygen concentrator [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, **50**(14): 8703-8710.
- [4] 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[J]. 化工进展, 2015, **34**(1): 19-25.
ZHU X Q, LIU Y S, YANG X, et al. Progress of modified adsorbent and pressure swing adsorption for oxygen production in China [J]. Chem. Ind. Eng. Prog., 2015, **34**(1): 19-25.
- [5] TURNOCK P H, KADLEC R H. Separation of nitrogen and methane via periodic adsorption [J]. AIChE J., 1971, **17**(2): 335-342.
- [6] KOWLER D E, KADLEC R H. The optimal control of a periodic adsorber [J]. AIChE J., 1972, **18**: 1207-1212.
- [7] KADLEC R H, JONES R L. A new process for adsorption separation of gas streams [J]. ACS Symp. Ser., 1980, **135**: 275-278.

- [8] JONES R L, KELLER G E. Pressure swing parametric pumping — a new adsorption process [J]. *J. Sep. Proc. Technol.*, 1981, **2**(3): 17-23.
- [9] RAMA RAO V, KOTHARE M V, SIRCAR S. Numerical simulation of rapid pressurization and depressurization of a zeolite column using nitrogen [J]. *Adsorption*, 2014, **20**: 53-60.
- [10] JONES R L, KELLER G E, WELLS R C. Rapid pressure swing adsorption process with high enrichment factor: US 4194892 [P]. 1980-03-25.
- [11] CHAI S W, KOTHARE M V, SIRCAR S. Numerical study of nitrogen desorption by rapid oxygen purge for a medical oxygen concentrator [J]. *Adsorption*, 2012, **18**(2): 87-102.
- [12] CHAI S W, KOTHARE M V, SIRCAR S. Efficiency of nitrogen desorption from LiX zeolite by rapid oxygen purge in a pancake adsorber [J]. *AIChE J.*, 2013, **59**(2): 365-368.
- [13] 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 [J]. *Adsorption*, 2014, **20**(2): 477-481.
- [14] CHIANG A S T, HONG M C. Radial flow rapid pressure swing adsorption [J]. *Adsorption*, 1995, **1**(2): 153-164.
- [15] HUANG W C, CHOU C T. Comparison of radial and axial flow rapid pressure swing adsorption processes [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**: 1998-2006.
- [16] LEAVITT F W. Improved air separation pressure swing adsorption process: EP 461478[P]. 1991-05-29.
- [17] RAMA RAO V, KOTHARE M V, SIRCAR S. Novel design and performance of a medical oxygen concentrator using a rapid pressure swing adsorption concept [J]. *AIChE J.*, 2014, **60**(9): 3330-3335.
- [18] 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 [J]. *Sep. Sci. Technol.*, 2015, **50**(10): 1447-1452.
- [19] 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 [J]. *AIChE J.*, 2015, **62**: 1212-1215.
- [20] 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 [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**: 4676-4681.
- [21] 祝显强, 刘应书, 杨雄, 等. 吸附及解吸压力对快速变压吸附床内速度及循环性能影响[J]. *工程科学学报*, 2016, **38**(7): 993-1001. ZHU X Q, LIU Y S, YANG X, *et al.* Effect of adsorption and desorption pressure on the velocity and cycling performance of rapid pressure swing adsorption[J]. *Chin. J. Eng.*, 2016, **38**(7): 993-1001.
- [22] LOPES F V S, GRANDE C A, RODRIGUES A E. Fast cycling VPSA for hydrogen purification [J]. *Fuel*, 2012, **93**: 510-523.
- [23] LIU Y S, ZHENG X G, DAI R F. Numerical study of flow maldistribution and depressurization strategies in a small scale axial adsorber [J]. *Adsorption*, 2014, **20**: 757-768.
- [24] DREVITSON K C, CARELLA P F, CARELLA R L, *et al.* Integrated shop vacuum and air compressor system: US119016A1 [P]. 2007-05-31.
- [25] 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研究[J]. *工程科学学报*, 2015, **37**(11): 1513-1519. 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 [J]. *Chin. J. Eng.*, 2015, **37**(11): 1513-1519.
- [26] YOSHIDA M, RITTER J A, KODAMA A, *et al.* Enriching reflux and parallel equalization PSA process for concentrating trace components in air [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**: 1795-1803.
- [27] 曹永正, 刘应书. 两塔变压吸附循环中两步均压的研究[J]. *湖南师范大学自然科学学报*, 2016, **39**(2): 53-58. CAO Y Z, LIU Y S. The study of the two-stage pressure equalization step in the two-bed PSA cycle [J]. *J. Nat. Sci. Hunan Normal Univ.*, 2016, **39**(2): 53-58.
- [28] ZHENG X G, LIU Y S, LIU W H. Two-dimensional modeling of the transport phenomena in the adsorber during pressure swing adsorption process [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**(22): 11814-11824.
- [29] SIRCAR S. Gibbsian surface excess for gas adsorption—revisited [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38**: 3670-3682.
- [30] RUTHVEN D M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes [M]. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [31] REGE S U, YANG R T. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**: 5358-5365.
- [32] WAKAO N, KAGUEI S, FUNAZKRI T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid heat transfer coefficients in packed beds [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1979, **34**: 325-336.
- [33] 李子宣, 刘应书, 张辉, 等. 高压静态吸附仪的改进及吸附剂特性测试研究[J]. *现代化工*, 2014, **34**(6): 162-166. LI Z Y, LIU Y S, ZHANG H, *et al.* An improved high-pressure static adsorption instrument and characteristics of adsorbents [J]. *Mod. Chem. Ind.*, 2014, **34**(6): 162-166.
- [34] 沈维道, 童钧耕. 工程热力学[M]. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2006. SHEN W D, TONG J G. Engineering Thermodynamics [M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [35] 张湜, 陈文亮, 李晖, 等. 真空变压吸附沼气净化过程的仿真研究[J]. *化工学报*, 2013, **64**(4): 1300-1305. ZHANG S, CHEN W L, LI H, *et al.* Numerical simulation of vacuum pressure swing adsorption for biogas upgrading [J]. *CIESC Journal*, 2013, **64**(4): 1300-1305.
- [36] 阎海宇, 付强, 周言, 等. 真空变压吸附捕集烟道气中二氧化碳的模拟、实验及分析[J]. *化工学报*, 2016, **67**: 2371-2379. YAN H Y, FU Q, ZHOU Y, *et al.* Simulation, experimentation and analysis of vacuum pressure swing adsorption process for CO₂ capture from dry flue gas [J]. *CIESC Journal*, 2016, **67**: 2371-2379.
- [37] WU C W, KOTHARE M V, SIRCAR S. Model analysis of equilibrium adsorption isotherms of pure N₂, O₂, and their binary mixtures on LiLSX zeolite [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**: 12428-12434.
- [38] WU C W, KOTHARE M V, SIRCAR S. Equilibrium adsorption isotherms of pure N₂ and O₂ and their binary mixtures on LiLSX zeolite: experimental data and thermodynamic analysis [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**: 7195-7201.