

研究论文

变压吸附空分制氮过程的研究

卢 洪 李成岳

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要 建立了一套中试装置, 对以商业炭分子筛为吸附剂的变压吸附(PSA)空分制氮循环过程进行了系统研究. 用所建立的数学模型对相应实验进行模拟并将模型预测与实验数据进行比较, 结果表明模型是可靠的.

关键词 空气分离 变压吸附 氮气

中图分类号 TQ 28.15

引 言

对变压吸附循环过程, Raghavan^[1,2]、Hassan^[3,4]及 Farooq^[5]均进行过模型预测与实验的对照研究, 但所涉及装置均为小型的实验装置, 其吸附柱直径仅为几 cm, 吸附柱内工况与工业装置存在较大差异. 另外在相关文献中也未见到对吸附柱内气相浓度分布进行实验测定并与模拟结果进行比较的报道. 显然, 仅仅将实验中吸附柱出口的浓度与模型预测值进行比较去证明模型的可靠性是不够的. 本文报道在中试装置上, 在接近工业装置的操作条件下, 测定吸附塔轴向温、浓度分布, 并对整个循环过程的特性进行模拟与实验研究的结果.

1 实 验

实验装置的工艺流程如图 1 所示, 空气预处理包括压缩及脱水, 原料空气经压缩机升压后进入间壁式水冷器使压缩空气中的水部分冷凝, 然后进入干燥器进一步吸附脱水. 干燥部分由两个交替使用的硅胶干燥器组成, 当其中一个处于吸附状态时, 从该塔引出部分干燥空气对另一干燥塔进行吹扫再生, 反之亦然.

干燥空气经减压阀减压后进入缓冲罐, 经过转子流量计计量后, 由调压阀调节至指定压力进入吸附塔进行吸附分离. 气体的流动均由电磁阀控制, 其中电磁阀 23、24 用于均压操作, 离开吸附塔的气体分为两路, 一路经出口阀进入氮气贮罐, 由

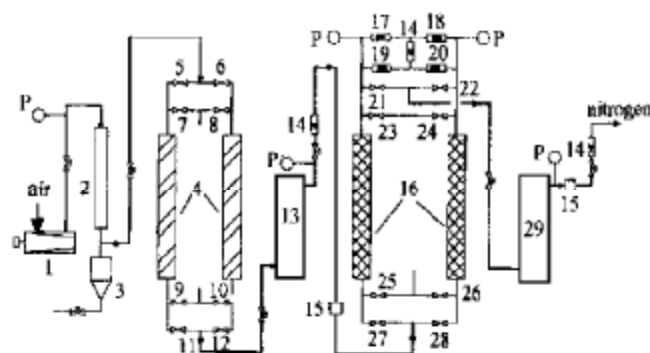


Fig. 1 Flow sheet of PSA unit for nitrogen production

1—compressor; 2—water cooler; 3—condensate collector;
4—drying towers; 5—12—solenoid valves; 13—buffer tank;
14—flow meter; 15—pressure regulating valve; 16—adsorption columns; 17—20—check valves; 21—28—solenoid valves;
29—nitrogen tank

调压阀调节至指定压力并经转子流量计计量后作为产品气体引出; 另一路计量后进入再生塔进行吹扫再生. 反吹计量管路由 4 个单向阀和 1 个转子流量计组成.

实验装置的循环方式与大多数工业装置的实际操作相同, 由 4 个阶段组成: 加压吸附→均压(降压)→放空吹扫→均压(升压)→加压吸附.

1.1 吸附床及吸附剂规格

实验装置吸附床尺寸及吸附剂的有关数据如下: 装置额定产气量 $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 每床填充德国产 BF 型炭分子筛吸附剂 7.5 kg, 床层空隙率 0.32, 吸附塔高 800 mm, 吸附剂有效填充高度 720 mm, 塔径 159 mm; 吸附剂颗粒尺寸为 $\Phi 2 \text{ mm} \times 2 \sim 5 \text{ mm}$, 颗粒表观密度为 $0.84 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 由于吸附塔直径比一般实验研究所用吸附柱要大得多, 可以认为这是一套小型中试装置.

1999-04-09 收到初稿, 1999-08-24 收到修改稿.

联系人: 李成岳. 第一作者: 卢洪, 男, 27 岁, 硕士, 工程师, 现在中国寰球化学工程公司.

陈洪达工程师参加了实验工作.

1.2 温度测量

为了考察吸附塔内轴向温度分布及热效应的大小, 在吸附塔的塔壁上沿轴向不同位置开设 7 个测温口, 分别安装 E 型铠装热电偶, 其测量端沿径向伸至吸附塔轴线位置。热电偶进行冷端补偿后直接与 PCL-818L 及 PCLD-789D 数据采集卡连接, 用一台微机对吸附塔温度进行实时跟踪测量并记录。

1.3 浓度测量

为了测定吸附塔内气相氧浓度的轴向分布, 沿吸附塔壁在轴向不同位置处开了 7 个采样口, 待体系达到循环定态后, 打开指定位置的采样阀, 与便携式 CY-7B 型数字测氧仪连接, 对同一周期内几个特定时刻的浓度值进行测定, 直到数据稳定, 然后对下一测点相应时刻的浓度值进行测定, 直到取得所有测点对应时刻的氧浓度数据为止。根据这些数据即可绘出吸附塔内气相氧浓度随时间的变化情况以及轴向分布曲线。

1.4 流量测量

根据实验研究的需要, 需对 3 处的流量及压力进行测量, 以确定系统的原料气消耗量、吹扫气用量及产气量, 从而确定本系统的性能指标。如图 1 所示, 所有流量计量均使用转子流量计。由于循环操作, 进料及吹扫流量均会随着操作阶段的转换而出现较大波动, 因此在实验数据的处理过程中只能近似地采用平均流量。

2 实验结果及与数值模拟的比较

2.1 吸附床层的热效应

在实验过程中, 对床层温度分布进行跟踪考察表明, 随着吸附或解吸的进行, 床层内温度分布的变化趋势合理反映出吸附过程放热和解吸过程吸热的特性。但从总体上来看, 在吸附及解吸过程中床

层温度波动很小, 对吸附分离几乎不产生影响, 无论操作条件如何改变, 轴向温度分布曲线基本在环境温度附近浮动, 上下不超过 3 °C, 如图 2(a)、图 2(b) 所示。

表观吸附热效应与基础实验中所测得吸附热较小的结果是相容的, 因此, 吸附热效应在建立变压吸附空分制氮模型时可以不考虑^[6]。

2.2 数学模型

由于本系统的热效应较小, 因此, 在建立数学模型时可不考虑热量衡算, 而仅仅考虑吸附塔内的质量衡算, 本文所建立的吸附塔数学模型见附录。

利用所建立的数学模型, 对实验装置的性能进行了模拟与预测。涉及到的一些操作参数及模型参数, 确定方法如下。

2.3 吸附塔压力

为了确定各循环阶段压力变化情况, 实验过程中, 利用压力表对各操作阶段吸附塔内压力随时间变化情况进行了跟踪测量, 得到各阶段压力变化曲线。对压力曲线进行拟合, 即可得到压力变化关联式, 用于模拟计算。

2.4 吸附平衡常数及扩散时间常数

对 N₂、O₂ 在炭分子筛(CMS)上的吸附基础数据, 采用文献[6]中所述实验结果, 如表 1 所示。

Table 1 Equilibrium and diffusion time constants of N₂ and O₂ (26 °C)

Adsorbate	K	$D_0 \cdot r_0^{-2} / s^{-1}$
O ₂	4.95	1.77×10^{-3}
N ₂	4.44	1.17×10^{-4}

2.5 线性推动力传质(LDF)模型中的 Ω 值

模拟过程中, 采用了实验确定 Ω 值的方法, 以表 2 中实验 10 所列实验数据来标定 Ω_A 及 Ω_B 的值, 然后用于模拟计算。

循环过程特性数值模拟与实验数据的比较见表 2。

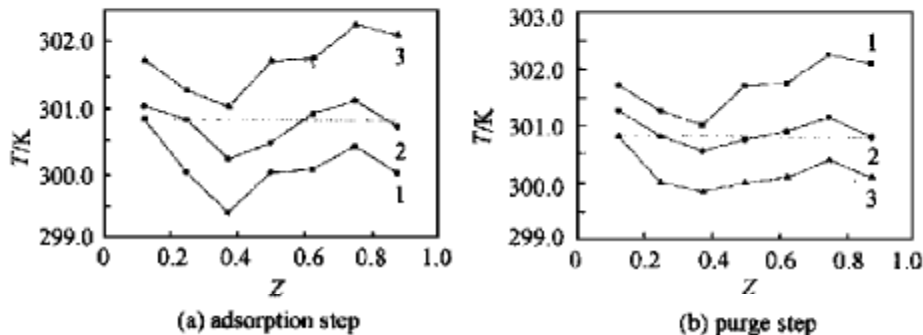


Fig. 2 Bed temperature profiles during adsorption and purge step

($v_{0,a} = 3.55 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{0,p} = 1.67 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $p_a = 3.1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $t_a = 60 \text{ s}$, $t_p = 2 \text{ s}$)

1—0 s; 2—30 s; 3—60 s; ... ambient temp.

Table 2 Comparison between experimental and simulation results

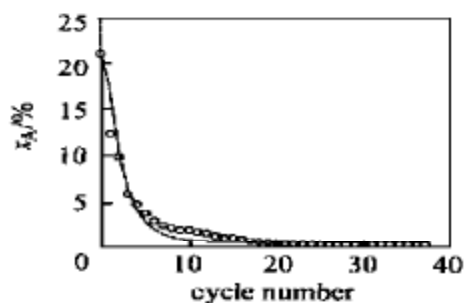
No.	$p_a \times 10^{-5}$ / Pa	t_d / s	t_c / s	$v_{0,a}$ / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	$v_{0,p}$ / $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Ω_A	Ω_B	x_A / % (Product)		N_2 Recovery	
								Exp.	Simu.	Exp.	Simu.
1	2.1	60	2	3.00	1.13	47	40	0.12	0.001	0.186	0.188
2	2.1	60	2	3.84	3.07	47	40	0.15	0.11	0.150	0.172
3	2.1	60	2	4.41	4.04	47	40	0.22	0.34	0.132	0.193
4	2.1	60	2	3.86	2.19	47	40	0.30	0.35	0.226	0.258
5	2.1	60	2	3.28	1.10	47	40	0.28	0.25	0.261	0.255
6	2.1	60	2	2.78	0	47	40	0.78	0.64	0.30	0.27
7	2.1	60	2	1.93	0	47	40	—	0	—	0
8	2.1	60	2	4.32	3.56	47	40	0.33	0.37	0.204	0.218
9	2.1	60	2	4.24	1.68	47	40	1.61	1.43	0.349	0.368
10	2.1	60	2	3.55	1.67	47	40	0.29	0.25	0.244	0.25
11	2.1	80	2	3.36	1.70	47	38	0.29	0.30	0.263	0.264
12	2.1	100	2	3.15	1.68	47	35	0.37	0.30	0.284	0.281

由表 2 可以看出, 无论是产品纯度还是氮气回收率, 模拟计算都能较好地预测实验结果, 几乎所有模拟计算均能正确反映操作条件变化对性能的影响。

下面进一步说明模型预测结果的可靠性。

图 3 表明吸附塔出口氧含量随操作周期数增加而不断变化的情况。随着循环操作的进行, 吸附塔出口处的氧含量从 21% 很快下降, 大约经过 25 个循环后, 出口处浓度不再改变, 从而达到循环定态, 模拟结果与实验数据吻合。

同一周期中床层内浓度分布(浓度波的移动情况)如图 4 所示, 在加压吸附阶段, 入口端渐趋饱和, 吸附区域逐渐向出口端移动; 在吹扫阶段, 在 N_2 的置换作用下得到清洗, 吸附剂床层得以解吸再生。无论是吸附阶段还是吹扫阶段, 数值模拟结果与实验数据都很好吻合, 因此, 模型预测较好地反映了实际操作中的这一动态过程。

Fig. 3 O_2 molecule fraction at outlet vs cycle number

($v_{0,a} = 3.55 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{0,p} = 1.67 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $p_a = 3.1 \times 10^5 \text{ Pa}$,
 $p_p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $t_a = 60 \text{ s}$, $t_c = 2 \text{ s}$)

○ exp.; — simu.

图 5 及图 6 分别表示体系性能随流速比 α ($v_{0,p} \cdot v_{0,a}^{-1}$) 和保留时间 τ ($L \cdot v_{0,a}^{-1}$) 的变化而改变, 结果表明 α 和 τ 增大均有利于产品纯度的提高, 但氮气回收率则相应降低。

图 7 表明在特定的流速比 α 和保留时间 τ 条件

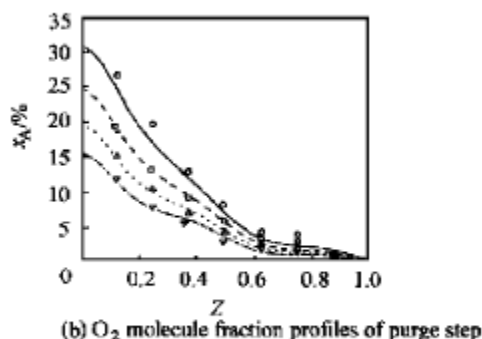
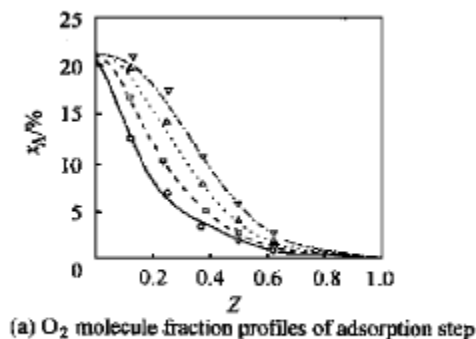


Fig. 4 Comparison between experimental and simulation results

($v_{0,a} = 3.55 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $v_{0,p} = 1.67 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_a = 60 \text{ s}$, $t_c = 2 \text{ s}$, $p_a = 3.1 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)

○ □ △ • exp.; — — — • — — — simu.

t / s: ○ — 15; □ — — 30; △ • • • 45; • — — — 60

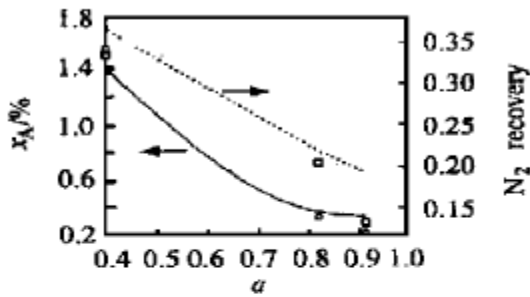


Fig. 5 Unit performance vs velocity ratio of purge/ feed
($t_a = 60$ s, $t_c = 2$ s, $p_a = 3.1 \times 10^5$ Pa, $p_p = 1.0 \times 10^5$ Pa)
○□ exp.; —····· simu.

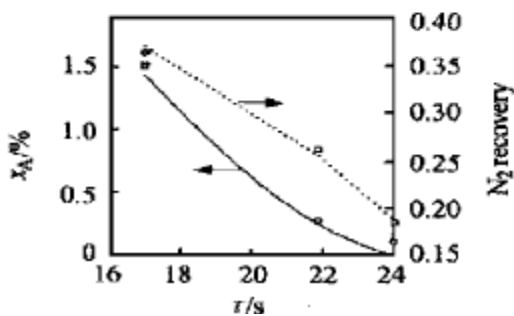


Fig. 6 Unit performance vs retaining time
($t_a = 60$ s, $t_c = 2$ s, $p_a = 3.1 \times 10^5$ Pa, $p_p = 1.0 \times 10^5$ Pa)
○□ exp.; —····· simu.

下,在所考察的范围内,适当延长吸附阶段的时间,在产品纯度并无明显改变的前提下,可以显著提高氮气回收率。

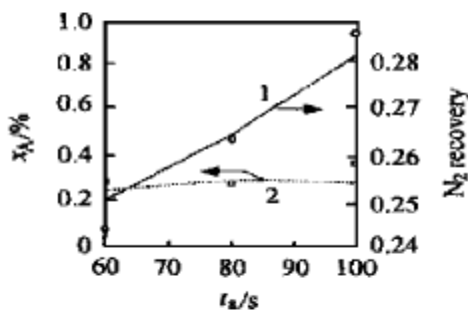


Fig. 7 Unit performance vs operating period
($t_c = 2$ s, $p_a = 3.1 \times 10^5$ Pa, $p_p = 1.0 \times 10^5$ Pa)
○□ exp.; —····· simu.

3 结 论

从实验和模型化两方面对 PSA 空分制氮过程进行了较为深入的研究,得出如下结论。

(1) 所建立的数学模型合理,算法可行,模拟研究对 PSA 空气分离装置的操作、设计和优化具

有指导作用。

(2) 在 BF-CMS 吸附剂上,热效应对 PSA 空分制氮过程操作性能的影响可以忽略。

(3) 线性推动力传质模型(LDF,带 Ω 因子)可以很好地用于预测 BF-CMS 上 PSA 空分制氮过程的操作特性。

(4) 在给定产品纯度及其他操作条件后,适当延长吸附周期,可以在保证产品纯度的前提下,降低气比,节省操作费用。

符 号 说 明

- c ——床层气相浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- c_t ——床层气相总浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- D_c ——微孔扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- D_L ——床层轴向扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- K ——吸附平衡常数
- k_A ——气固传质系数, s^{-1}
- L ——吸附床层长度, cm
- p ——吸附塔压力, Pa
- p_a ——吸附操作阶段压力, Pa
- p_c ——均压操作阶段压力, Pa
- p_p ——吹扫操作阶段压力, Pa
- q ——吸附相浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- q^* ——吸附平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- r_c ——微孔半径, cm
- T ——床层温度, K
- t ——时间, s
- t_a ——吸附时间, s
- t_c ——均压时间, s
- v ——气相流速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
- $v_{0,a}$ ——操作条件下吸附阶段入口流速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
- $v_{0,p}$ ——操作条件下吹扫阶段入口流速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
- x ——摩尔分数
- Z ——量纲 1 床层长度
- z ——床层长度变量, cm
- α ——吹扫/进料流速比
- ε ——床层空隙率
- τ ——保留时间, s
- Ω ——传质系数乘积因子

上角标

0——初始状态

下角标

A——氧组分

B——氮组分

0——吸附塔入口值

References

- 1 Raghavan N S, Hassan M M, Ruthven D M. AICHE J., 1985, 31(3): 385—392
- 2 Raghavan N S, Ruthven D M. AICHE J., 1985, 31(12): 2017—2025
- 3 Hassan M M, Ruthven D M, Raghavan N S. CES., 1986, 41(5): 1333—1343
- 4 Hassan M M, Raghavan N S, Ruthven D M. CES., 1987, 42(8): 2037—2043
- 5 Farooq S, Ruthven D M, Boniface H A. CES., 1989, 44(12): 2809—2816
- 6 Lu Hong(卢洪). Experimental Study and Numerical Simulation of Air Separation by Pressure Swing Adsorption Process: [dissertation] (学位论文). Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 1998

PSA PROCESS FOR NITROGEN PRODUCTION FROM AIR

Lu Hong and Li Chengyue*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The PSA (Pressure Swing Adsorption) cycling process for nitrogen production, based on the adsorption separation of air on a commercial carbon molecular sieve, was systematically studied. Experimental investigation was carried out with a pilot plant packed with BF-CMS of 15kg. Transient axial concentration and temperature profiles were measured with a set of seven probes, respectively, by means of a PC-data gathering system. A mathematical model describing this process was also developed, which included a Linear Drive Force mass transfer equation and a Henry adsorption equilibrium equation. Some of results obtained in a pilot plant (mainly product purity and nitrogen recovery as well as the movement of concentration profile in the adsorption bed during adsorption and purge steps) and comparison between experimental data and results predicted by the model were reported. The reliability of the model was verified and parametric analysis based on the model was completed. The experimental study and numerical simulation showed that for an existing PSA air separation system, a set of specific operating parameters could be found it to obtain optimum performance with the help of numerical simulation. The model could predict the performance of PSA air separation system perfectly.

Keywords air separation, PSA, nitrogen

* To whom correspondence should be addressed.

附录 变压吸附空分制氮数学模型

PSA 空分制氮过程的动态行为可以用如下方程组来描述.

(1) 流动气相各组分质量衡算

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + v \frac{\partial c_A}{\partial z} + c_A \frac{\partial v}{\partial z} + \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 c_B}{\partial z^2} + v \frac{\partial c_B}{\partial z} + c_B \frac{\partial v}{\partial z} + \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \frac{\partial q_B}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

式中

$$c_A + c_B = c_t = f(t)$$

(2) 气相总质量衡算

$$\frac{\partial c_t}{\partial t} + c_t \frac{\partial v}{\partial z} + \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right] \left[\frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right] = 0 \quad (3)$$

(3) 气固质量传递(固相质量衡算)

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_A (q_A^* - q_A) \quad (4)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_B (q_B^* - q_B) \quad (5)$$

式中

$$q_A^* = K_A c_A; \quad q_B^* = K_B c_B = K_B (c_t - c_A)$$

$$k_A = \Omega_A \cdot D / r_c^2|_A; \quad k_B = \Omega_B \cdot D / r_c^2|_B$$

如果不计二阶轴向扩散项, 则式(1)~式(3)中只有两个是独立的, 例如可以保留式(1)和式(3), 因而模型微分方程由式(1), 式(3)~式(5)构成.

(4) 边界条件

$$D_L \frac{\partial c_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = -v \Big|_{z=0} (c_A \Big|_{z=0^-} - c_A \Big|_{z=0^+}) \quad (6)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} v \Big|_{z=0} &= v_{0,a} && (\text{加压吸附时}) \\ &= 0 && (\text{降压均压时}) \\ &= v_{0,p} && (\text{降压吹扫时}) \\ &= f(t) && (\text{加压均压时})^\# \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (9)$$

: 指该值为另一塔均压阶段出口处流速

(5) 初始条件

洁净床层

$$c_A(z, 0) = 0; \quad q_A(z, 0) = 0; \quad q_B(z, 0) = 0 \quad (10)$$

饱和床层

$$\left. \begin{aligned} c_A(z, 0) &= c_A^0; \quad q_A(z, 0) = K_A c_A^0 \\ q_B(z, 0) &= K_B c_B^0 = K_B (c_t^0 - c_A^0) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

式中 $z=0$ 指沿流体流动方向的床层入口处

$z=L$ 指沿流体流动方向的床层出口处