

工艺与设备

环境温度对 PSA 制氧影响的初步探讨

余留芳 颜小建

(中美合资昆山锦沪机械有限公司 江苏昆山 215331)

对国内常用沸石分子筛,在变压吸附制氧过程中,受外界气温的影响方面作了初步探讨,并提出其解决办法。

关键词: 变压吸附 制氧 温度

1 问题提出

任何气—固体体系的物理吸附都需在相应的温度和压力下进行。在变压吸附制氧过程中,吸附剂沸石分子筛是强优先吸附等温线型的吸附剂,温度在整个制氧过程中都是一个重要参数。为了便于阐述,首先给出各公司的操作条件及变压吸附制氧温度影响示意图。

表 1 变压吸附制氧操作条件

吸附压力/MPa	0~0.05
脱附压力/kPa	20.0~40.0
操作温度/	20~40
循环时间/s	60~70

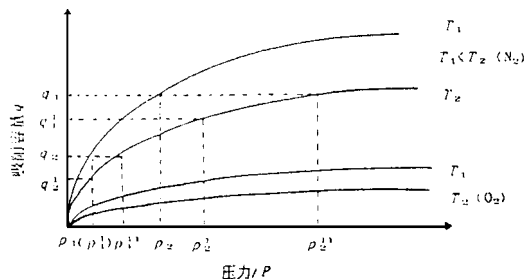


图 1 变压吸附制氧时温度的影响

由图 1 可知,氮气在沸石分子筛上的变压吸附等温线符合第 I 类等温线,为单分子吸附,这样可运用 Langmuir 等温线方程来分析:在分子筛用量一定的条件下,吸附容量、吸附压力及吸附温度三变量间相互影响的关系,并找出三者的合理组合。方程如下:

$$\theta = \frac{BP}{1 + BP} = \frac{1}{\frac{1}{BP} + 1} \quad (1)$$

$$B = \frac{\alpha}{\beta(2\pi mkT)^{1/2}} e^{Q/RT} \quad (1a)$$

其中 θ 为氮气的覆盖率, B 为吸附平衡常数。对以上两方程及图 1 进行分析可得,当吸附容量 q_1 一定(即 θ 一定),吸附温度增大时(从 T_1 上升到 T_2),由方程(1a)可知, B 减少,而为满足 θ 一定,由方程(1)可知, $B \cdot P$ 应为常数,则吸附压力 P 必须增大,即吸附压力 P 随吸附温度 T 增大而增大,故为满足工艺设计要求(主要为纯度及能耗),吸附温度与吸附压力需相匹配,且有一个最佳操作范围。目前国内所用变压吸附操作条件绝大部分吸附温度为 20~40,相应的吸附压力为 0.03~0.04MPa(表压),解吸真空度最低在 40kPa(绝对压力)左右。要保持操作系统平稳,温度是一个重要影响因素,因为温度影响分子筛的吸附容量;影响沸石分子筛对氧气、氮气的选择吸附特性;影响吸附氮气的解析时间。下面具体分析温度对解析时间的影响。解析速度 r_d 可用下式表示:

$$r_d = k_d \theta \quad (2)$$

其中 k_d 为解析速度常数。由(1)、(1a)分析可知,当操作温度 T_1 低于设计温度 T ,吸附压力 P 一定时,吸附容量 q 即氮气的覆盖率 θ 将增大,设为 θ^1 ,若把 θ^1 分为 $\theta^1 = \theta + \theta_0$,其中 θ 为设计温度 T 时的吸附容量, θ_0 为实际操作温度 T 时多吸附的吸附容量,又因解

析速度常数为温度的函数, 随温度的降低而减小, 设减为 k_d^1 , 所以这时候的解析过程可分为两个阶段: 氮气的覆盖率从 $(\theta + \theta_0) - \theta$ 为第一阶段; 从 θ 到理想的完全解析 0 为第二阶段, 这样, 解析时间 t^1 可表示为:

$$t^1 = \frac{(\theta + \theta_0) - \theta}{k_d^1(\theta + \frac{\theta_0}{2})} + \frac{\theta}{k_d^1 \frac{\theta}{2}}$$

$$= \frac{\theta_0}{k_d^1(\theta + \frac{\theta_0}{2})} + \frac{2}{k_d^1} \quad (3)$$

其中 $t_1 = \frac{2}{k_d^1}$ 为与设计温度 T 时同样吸附容量而速度常数减小时的解析时间, 比设计温度 T 时的解析时间 t 要长; $t_2 = \frac{\theta_0}{k_d^1(\theta + \frac{\theta_0}{2})}$

为多吸附的吸附容量 θ_0 解析所需的时间, 因此, t^1 比 t 更大。故当吸附容量增大, 而解析真空度不变时, 解析时间必须延长, 也就是不同的操作温度应有不同的吸附、解析时间与之匹配。而为提高制氧机的自动化程度, 吸附、解析时间是由 PLC 系统自动控制, 有其固定的参数值, 而不受环境温度的影响。但我国各地一年四季的温差变化一般都在 40 ~ 60 , 又因铁的吸热能力很强, 吸附塔内一年的温差变化会更大。为使 PSA 制氧系统平稳, 解决环境温度与操作温度间的矛盾, 笔者认为把制氧机放于室内是一种很好的解决办法。我公司所采用的变压吸附制氧机操作条件: 操作温度为室内温度 (即把制氧机放入室内), 吸附压力 0.01MPa (表压), 解析真空度最低为 20kPa (绝对压力) 左右。经运行表明: 在此条件下, 氧的回收率提高, 氧成分和氧流量稳定, 能耗降低。真空度对产品氧的回收率影响最大, 用高真空再生可得到较高的回收率, 但单纯地改善真空度, 使真空度的抽空能力变得太大是不经济的。变压吸附的最佳压力变化范围取决于原料空气压缩所需能耗、真空泵的能耗及产品氧的回收率三者的最佳配合, 在满足设计要求的前

提下, 压力变化范围越小, 能耗越低。下面分别就高于设计温度以及低于设计温度的状态, 对 PSA 制氧的不利影响进行分析与讨论。

2 高于设计温度状态下的制氧情况

2.1 能耗增大

由图 1 分析可知, 当沸石分子筛分离氮气的量 ($\Delta q = q_1 - q_2(q_1^1 - q_2^1)$) 一定, 吸附温度升高时, 吸附压力和解吸压力需作相应的调整。这里分两种极限情况进行讨论: 第一种, 保持再生时的真空度不变, 此情况下吸附压力必须增大, 这样每经历一次造气循环时, 高温造气的压力变化范围 $\Delta P^1 = P_2^1 - P_1^1$ 要大于设计温度时压力变化范围 $\Delta P = P_2 - P_1$, 压力变化范围增大, 即为能耗增大; 第二种, 分子筛吸附结束和再生结束时吸附容量不变, 这样必须通过减少真空度 ($P_1 - P_1^1$) 和增大吸附压力 ($P_2 - P_2^1$) 来调节, 要想提高吸附压力, 必须增设一组空压机, 而再生则趋向于常压下再生。实践表明, 真空再生方法的性能优于常压下再生的性能。对常压再生方法来说, 空压机为主要耗能部件, 而对真空再生方法来说, 能耗主要用在真空泵, 虽然这两种办法的气体压缩比一样, 但由于真空泵是在低负载与高负载 (从大气压到真空) 状态下反复运转, 只有在空气被抽空到最后阶段, 才达到这一压缩比, 而在整个抽空期间以较小的压缩比运转, 所以能耗较低; 而空压机是在恒负载上运转, 且必须压缩约 12 倍于产品氧量的空气, 因此, 能耗要高。

2.2 对分子筛的使用寿命不利

如果分子筛反复在高温下吸附、解析, 会对分子筛带来极大影响。若在常温下工作, 对分子筛不会起破坏作用, 除非因操作不当, 分

子筛含水量增大,或鼓风机漏油未及时修理,将油带入分子筛才需要更换。

2.3 氧损耗将随温度的增加而增加

表2列出总压为0.304MPa时丝光沸石上空气吸附平衡特性,从表中可见,温度增加时, N_2/N_1 的比也增加。这表明,在使用丝光沸石分子筛变压吸附制氧工艺过程中,氧收率将随该装置温度的升高而降低。这个规律具有一般性,即对PSA制氧系统,当空气温度高于设计温度或者露天放置的吸附塔在炎热天气下吸收了阳光的照射热而使得吸附塔温度超过设计温度时,氧产量和回收率大大降低。

表2 总压为0.304MPa时丝光沸石上空气吸附平衡特性

温度	氮选择性 S	氮吸附			氧吸附			N_2/N_1
		吸附 N_1	空隙 N_1	总量 N_1	吸附 N_2	空隙 N_2	总量 N_2	
30	3.38	0.863	0.095	0.958	0.059	0.025	0.084	0.088
40	3.55	0.734	0.092	0.826	0.054	0.024	0.079	0.096
50	3.25	0.614	0.089	0.703	0.050	0.024	0.074	0.105
60	3.00	0.511	0.087	0.598	0.045	0.023	0.068	0.113
70	2.78	0.420	0.084	0.504	0.040	0.022	0.063	0.124
90	2.42	0.285	0.080	0.365	0.031	0.021	0.052	0.144

3 低于设计温度状态下的制氧情况

当空气温度低于设计温度时,或者露天放置的吸附塔,在零下十几度的环境中,使得吸附塔温度低于设计温度时,会导致吸附容量增加,而当脱附压力达不到相应的真空度或解析时间没有延长时,产品氧纯度降低,这时操作系统会失去平稳。如某通用机械设备联合公司制造一套 $600m^3/h$ 变压吸附制氧机,因当地冬天温度太低,年平均温度才

8.2℃,制得的氧气纯度达不到要求。分析纯度不够的原因:吸附为放热过程,解析为吸热过程,低温时,分子筛吸附容量增大,而解析速度变慢,但脱附压力和解析时间未与操作温度相匹配,结果,产品气纯度不符合工艺要求,最后通过加热进口空气,才将此问题解决。又如低温制氧(LTVSA),即将空气冷却至-15℃以下,在 $1.3 \times 10^5 Pa$ (绝压)下进行吸附,已投入运行,但它每个吸附床的吸附时间为90s,而对于PSA制氧系统,当操作温度在20~40℃时,循环时间仅需60~70s,很明显,低温制氧时,生产效率降低。另外从投资角度分析,吸附塔数增多(至少四塔),还要设计制冷器、冷却箱等,而分子筛则为专门的X型沸石分子筛,一般的5A沸石分子筛在温度低于设计温度时,氧、氮的选择吸附特性降低,即分子筛性能降低,就我国一年四季的温差来分析,不必采用高价的LTVSA制氧。

4 解决办法

根据变压吸附制氧机的操作条件,笔者认为,变压吸附制氧机应予放在室内妥当,这样除了能满足操作条件的要求以外,放在室内还有以下优点:

1. 可以减少环境温度,例如夏天的烈日暴晒以及冬天的雪天冰冻对它的影响,大大改善了操作条件,稳定了氧成分和氧流量,减少氧损失。

2. 变压吸附制氧机的切换阀,价格比较昂贵,精度高,如放在室外,任凭风吹雨打,烈日暴晒,雪天冰冻,会对此阀的寿命和密封度有很大的影响。如果切换阀出现任何故障,都会使整套装置陷于瘫痪。放于室内,阀门能受到很好的保护,有利于延长其使用寿命并确保它的精度。

3. 在室外的装置,每年都需防腐,这是一笔不小的开支,而放于室内,则可以节约

这笔开支。

4. 变压吸附制氧装置, 结构紧凑, 占地面积小, 厂房结构简单, 造价低廉, 厂房建设费不到设备总投资的 1/10, 一次投资可解决许多后顾之忧。

参考文献

- 1 Separation Science and Technology, 1989, 24 (5/6): 429~440
- 2 Gas Separation and Purification, 1989, 3 (3): 2~6
- 3 RT 杨著·吸附法气体分离, 北京: 化学工业出版社, 1991

4 叶振华编著·化工吸附分离过程, 北京: 中国石化出版社, 1992

5 李玉敏著·工业催化原理, 天津: 天津大学出版社, 1992

作者简历

余留芳, 男, 现年 51 岁。1975 年在安徽省淮南市皖淮化工厂 (原名东风化肥厂) 从事化肥工作。曾任副厂长, 长期从事化肥、纯碱、热电的生产技术工作。

1994 年应聘进入昆山锦沪机械有限公司, 锦美分子筛有限公司, 现从事 PSA 制氧机的设计制造、安装、调试工作。

一套 2500t/d 的空分设备在马来西亚 发生恶性爆炸事故

据壳牌石油公司的可靠消息: 一套 2500t/d (约 73000Nm³/h 氧) 的空气分离设备于 1997 年 12 月 25 日圣诞之夜在马来西亚滨图鲁 (Bintulu) 壳牌石油中间蒸馏工厂发生爆炸事故。该设备是由法国液化空气公司 (简称法液空) 设计制造的, 并于 1993 年投产且有着开工率达 97% 的良好运行记录。这是一套用分子筛净化空气、上塔为铝填料塔、具有下流再沸器的气氧压缩流程。设计氧纯度为 99.5%, 为解决供氧不足, 运行氧纯度为 98.5%。分子筛吸附器出口空气中的 CO₂ 含量达 $1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6}$ (V/V) 时报警。液氧中的碳氢化合物含量由色谱分析仪分析。

这次爆炸开始于冷凝蒸发器并扩大到塔身, 爆炸的碎片崩飞到 100m 周围。据说爆炸声响距离 200km 也可听到, 爆炸使 5km 内的窗框被粉碎, 并导致周围设备遭受严重损坏, 飞出的金属还击破了石脑油和煤油储罐而引起大火。有少数人受伤 (包括液化天然

气厂) 而无人员死亡。

据说这是 35 年来法液空所制造空分设备发生的少有的事故, 但在近 6 个月却发生了类似的 3 起恶性爆炸事故。其中一个法液空为抚顺某化工厂设计制造的 6000Nm³/h 空分设备, 在 1997 年 5 月 16 日发生的恶性爆炸。那次事故使冷箱内的空分设备被炸毁, 爆炸碎片散落于周围 500m; 导致周围一些厂房倒塌, 设备倾斜; 造成 4 人死亡, 27 人受伤; 直接经济损失 460 余万元。

法液空专家在分析那次事故时认为空分塔内的铝合金参与了高氧下的化学反应, 增强了爆炸威力。据了解, 美国空气产品 (APCI) 的专家曾在国际制冷学会学术交流会上指出过, 铝填料在高纯度氧操作段不安全, 宜采用铜填料, 并将这一研究成果应用在空分塔的设计制造实践之中。看来这一成果应引起空分同行重视。

罗琼龙