

径。

法的关键数据^[70]。

在表11中列出了分离含氢气体各主要方

表 11 各种含氢气体净化方法的比较

净化方法	产品纯度, %	产品的提取率, %	相对费用		成本
			基本费用	运转费用	
低温法	97.5	96.0	1.44	1.22	1.06
薄膜法	96.9	89.4	1.00	1.17	1.09
PSA法	99.9	86.0	1.40	1.00	1.00

在建新合成氨装置时, 必须包括从尾气中回收氢的工艺, 以作为降低能耗的最简单方法。同时, 必须以这类工艺来装备所有待运转的大型合成氨装置。从氨生产的尾气中制取氨, 经济上是合理的, 但其制取必须与用户相结合。由尾气制取氨、氮、氩及其混合气时, 根据不同情况, 应有技术经济依

据。

参考文献 (共70篇, 略)

化工部西南化工研究院李奕良摘译自: Химическая Технология, 1988, (1), 3~24, 化工部光明化工研究所马魁武审校

日本变压吸附法分离空气的现状

M. Kawai T. Kaneko

在工业气体中, 氧和氮的消耗量是非常大的。现在, 在日本生产这些气体的方法正在发生很大的变化。变压吸附法 (PSA) 是于1960年在美国申请专利的, 将它引进日本后已得到了改进, 现已成为重要的化工装置。讨论了主要用于空分的PSA在日本的现状。特别阐明了认为是改进性能的几项关键措施。

关键词: PSA, 空气分离, 日本。

日本在空分领域习惯于把“分离器”指为深冷空分单元。在工业上使用的氧和氮气基本上是采用这种方法生产, 并且现在大多数用户使用以槽车装载的液氧和液氮。这些用户总是要求使用低价气, 以降低产品成本。现已表明, PSA技术能满足这种要求, 同时还导致了散货气供应方式的很大变化。

用PSA分离氧的方法最初是从美国联合碳化物公司引进的, 作为对活性污泥通氧

处理污水系统的气流。后来, PSA工厂在此领域内的产量稳定地增长, 且为大家所熟悉。现在, 它已在电炉炼钢厂大规模应用, 这就导致了PSA工厂规模突出发展及性能的提高。

对于氮来说, 采用PSA, 有两种不同分离气体的方法, 即分别用沸石分子筛和CMS (碳分子筛)作吸附剂。采用CMS时, 由于流程结构简单, 首先用于金属热处理炉

中惰性气体的供给。然而，这种装置大多数的容量都较小，低于 $100\text{m}^3\text{h}^{-1}$ 。使用沸石作吸附剂，其特点是制得的 N_2 纯度可达 99.995%。由于这种方法很容易扩大其规模，正在考虑将来的扩大应用。

用 PSA 生产氧

在日本，用 PSA 生产氧是于 1972 年开始的。起初，把它附设在污水处理装置上，并且由于受到专利权的限制，PSA 几乎被独家公司垄断。但当主专利终止时，许多化工厂厂商进入 PSA 市场，并且尽力发展新的市场。1979 年已将 PSA 用于向电炉供氧。然后，在 1987 年迅速扩展到差不多所有工业领域。在过去 8 年中，PSA 制氧的单位能耗由于设备制造者之间的竞争，每年都在降低。图 1^[1]表明了 PSA 制氧的单位能

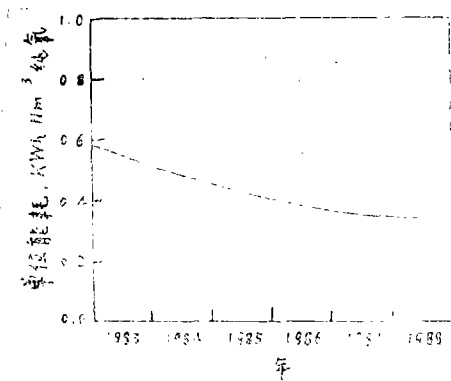


图 1 PSA 制氧能耗的降低

耗。性能改进的主要原因包括 PSA 工艺的改进、吸附剂的改进和以累积成就使在优化 PSA 操作条件中取得的进步。

PSA 制氧工艺

通常，PSA 采用的工艺是在大气压力下再生，即采用在高压下吸附，在大气压下再生的工艺流程。1983 年，采用了真空再生流程。由于在脱附时使用了真空泵，这就使在大气压下进行吸附成为可能。过去的经验表

明，真空再生方法的性能优于大气压下再生的性能。其原因是抽空再生时，真空泵在低负载与高负载（从大气压到真空）状态下反复运转，因此，真空泵与空压机相比，其平均能耗降低了。空压机是在恒负载下运转，并且必须压缩约 10 倍于产品氧量的空气。

PSA 能耗的主要因素，对大气压下再生方法来说是空压机；对真空再生方法来说是真空泵。虽然这两种方法的气体压缩比都是 3.5，但由于真空泵是在空气被抽空到最后阶段才达到这一压缩比，而在整个空气抽空期间以较小的压缩比进行较长时间运转，所以，能耗减少。

在 PSA 制氧中，真空再生法是依据 Bayer AG (西德) 申请的专利^[2]进行的，且氧的富集工艺由大气压下吸附和真空再生相结合来完成的。由于这种工艺是最简单的，获得氧的产量仅取决于吸附剂的特性。随后申请的许多专利，其目的都是在流程中增设许多装置来提高氧的收率，其中之一是压力平衡方法。这种流程包括在吸附的最后阶段回收空气中残留的接近出口产品氧浓度的具有较高浓度的氧，并把它送入真空再生塔，可能使氧的收率达到 60% 以上。

以下是该法的两种典型实例。图 2 所示

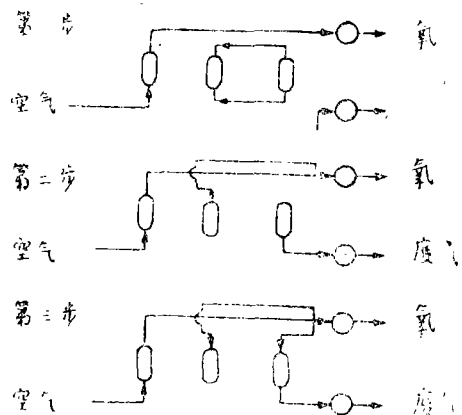


图 2 由日本酸素株式会社开发的 PSA 制氧工艺示意图

是由日本酸素开发的采用本方法的切换程序^[3]。用压力平衡法回收氧的收率与回收的气体量成正比(图3)。

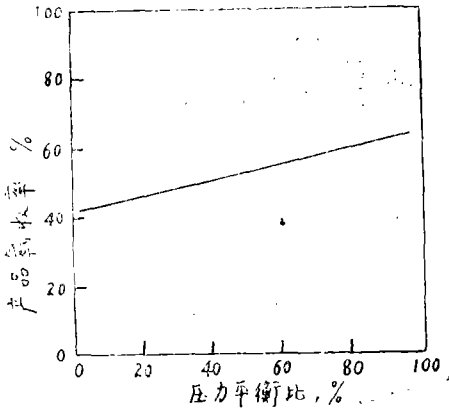


图3 压力平衡的影响

用这种方法进行再生的空塔示于图2。第一步是进行压力平衡，分别在塔上部回收高浓度的氧气，在塔下部回收空气组成的气体。用这种方法的压力达到充分的平衡，塔上部的回收侧不致受到氮的污染。第二步是进行正常抽空。第三步是在抽空期间用一部分产品氧吹洗再生塔。用吹洗可加速被吸附剂吸附的氮的脱附，还可增加有效吸附量。日本酸素的工艺可制取浓度达93%~95.5%的高浓氧，且回收率高。容量为1000m³/h装置的单位能耗低于0.42kWh/Nm³纯氧。

在另外的压力平衡法中，正像在图4中所表示的那样，工艺过程中增加一个并流减压步骤，昭和电工有限公司采用的工艺就是基于这种方法。这种方法有与压力平衡法相同的目的，并回收吸附后的残余气体，增加产品氧的回收率。这种方法的特征是，通过中断原料气的供应，将并流方向的残余气体转入原料气流中。

图4所示是将抽空时的回收气送入吸附塔，以增加流动相中氧的分压，将吸附的氮

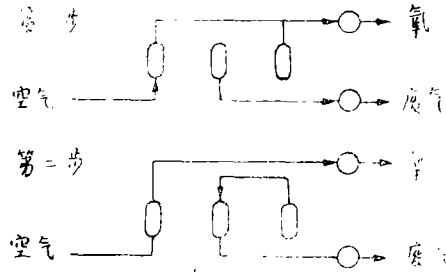


图4 昭和电工开发的PSA制氧工艺示意图

置换或脱附。这一步骤有可能改进氧的回收率，并增加有效吸附容量。

PSA 的操作条件

表1所列为各公司的操作条件。再生压力对产品氧的回收率影响最大，用高真空再生可得到较好的回收率。然而，单纯地改善真空，使真空泵的抽空能力变得太大是不经

表1 PSA操作条件

吸附压力, kgf/cm ² G	0~0.5
脱附压力, kPa	20.0~40.0
操作温度, °C	20~40
循环时间, s	60~70

济的。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。为保持操作条件平稳，操作温度是重要的因素。当空气温度低于设计温度时，将会特别困难。因原料空气温度下降引起吸附剂温度降低，会导致吸附容量增加。因此，当脱附压力达不到规定的真空时，出现产品氧的浓度降低。而且，用于大规模PSA制氧的5A沸石分子筛有降低氧、氮选择吸附性的特征，这也是降低性能的另一原因。为了解决这一问题，最通常的方法是在原料气管线上安装一个加热管，以保持温度恒定。

与上述相反，有吸附塔在-15°C低温下操作的工艺^[6]。Mitsubishi重工业有限

公司开发了这一工艺，并利用独立开发的X型沸石分子筛。这种沸石分子筛随着温度下降，其选择吸附性就增加(图 5)。在性能方

剂的吸附容量。将沸石粉末制成较小的颗粒，制成小丸或小球，或更小的吸附剂，并控制吸附剂的活化条件，减慢吸附点的活化，使吸附速率更快。

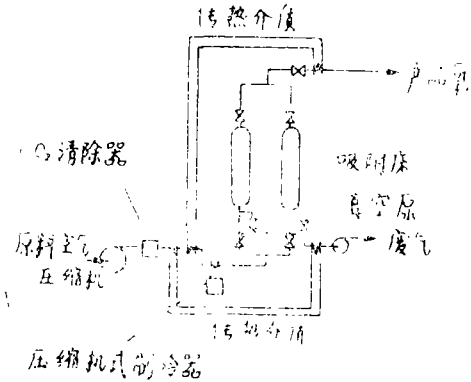


图 5 Mitsubishi 重工业有限公司开发的低温PSA 的流程图

面可以说与现有的室温PSA方法相当，甚至使用致冷器去冷却该装置。除起动时外，在正常操作下运转致冷器只是为了回收产品气体冷却消耗的热量，因此，认为冷却能耗是比较小的。但是，为了使这种装置的性能与室温方法的性能相同，期望大大改善吸附剂在低温下的吸附选择性。由于操作温度低，这种装置的优点是吸附容量大和吸附剂用量少，其缺点是由于使用制冷器、冷却箱和四个吸附塔，显得较复杂。

PSA 用的吸附剂

为了制取氧，可使用的吸附剂有CaA型沸石、X型沸石、丝光沸石等。吸附剂的性质对PSA装置的性能起着重要的作用，采用选择性优异的吸附剂是非常重要的。吸附剂的特性是在吸附阶段和脱附阶段之间对应的压差下具有高选择性和高吸附容量，且在适度的真空度下容易脱附氮。

关于吸附剂制造的情况是制造者的专利，通常是得不到的。然而，可以通过增加沸石在吸附剂中的含量来提高单位重量吸附

用PSA法生产氮

因PSA制氮用的CMS是凭其吸附速率不同而分离氧和氮的，所以，能使用的吸附剂是很有限的。虽然具有分子筛作用的活性炭容易制造，但能使经济上优异的装置需要选择好的吸附剂，并且只有很少几种吸附剂能满足这种要求。现在只有四家公司承担CMS的商品性生产。这四家公司是西德的Bergbau Forschung有限公司，美国的Calgoh碳公司，日本的Takeda化学工业有限公司和日本的Kuraray化学有限公司。另外，PSA制氮可使用沸石作吸附剂，也可采用PSA制氧中使用的吸附剂。因此，在物色吸附剂时，没有什么限制。

用CMS进行PSA制氮

PSA法中用CMS生产氮的浓度以99%或99.9%为准，但近来已生产浓度为99.99%的氮。由于CMS对氧的吸附速率小于沸石的吸附速率，所以，把传质区看作朝产品端充分延伸到塔的内部。因此，为了提高产品氮的回收率，必须把压力平衡步骤合并到流

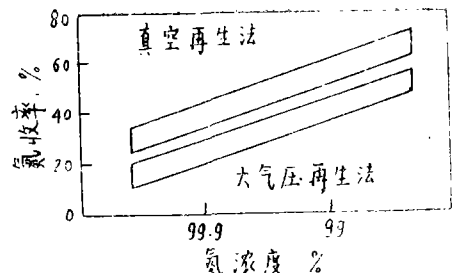


图 6 PSA (CMS) 制氮的性能

程中去。当大量氧包含在回收气中，并带到塔的产品端时，由于其吸附速率慢，氧易于流出。因此，必须尽可能减少回收气中的氧含量。为此，使压力平衡时间为2~3秒，并在塔的上部只回收接近产品质量的气体。

对于使用CMS的PSA制氮流程，有真空再生和大气压力下再生这两种再生方法。并且，两种方法都在实际使用。如图6所示，两种方法在氮的回收性能上不同，但它们在能耗和装备费用上大体相同。表2列出了两

表2 PSA制氮(吸附剂为CMS)

	真空再生法	大气压下再生法
原料气部分	空气压缩机 $P_d = 3 \sim 4 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$	空气压缩机 $P_d = 6 \sim 7 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$
附件	二次冷却器, 空气干燥器	二次冷却器, 空气干燥器
吸附剂床	双床	双床
再生	用真空泵真空再生	无真空泵大气下再生
产品部分	产品压力 $\approx 2 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$	产品压力 $\approx 5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$
能耗 (生产能力 $= 100 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$)	$99.9\% \text{ N}_2 - 2 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ $0.5 \sim 0.6 \text{ kWh/Nm}^3$	$99\% \text{ N}_2 - 5 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$ $0.3 \sim 0.4 \text{ kWh/Nm}^3$
操作	全自动	全自动

种方法使用设备的比较。究竟选用哪一种方法，取决于对产品的压力、气体的纯度、用户地点和维修费用。

CMS的性质

PSA制N₂的半周期是60~120秒，且最佳值是由吸附剂的性质决定的。CMS对O₂和N₂的吸附速率和选择性彼此成反比(图7^[7])。该图表明，当使用高选择性的

吸附剂时，由于对氧的吸附速率小，所以，对它的吸附是困难的。图8^[7]表明CMS对PSA性能的影响，选择性较好的吸附剂能得到较好的氮产量，并具有较长的半周期，但从这一点出发，CMS制造者必须在生产吸附速率高、运转周期短的吸附剂与生产产品产量高和吸附速率慢，但选择性高的吸附剂之间进行选

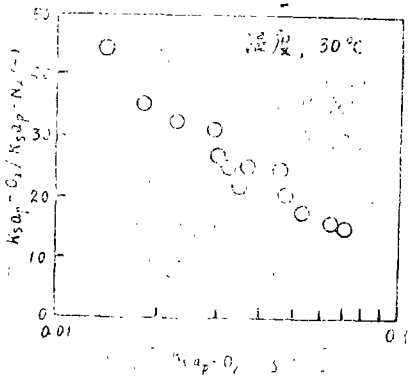


图7 CMS的分离特性

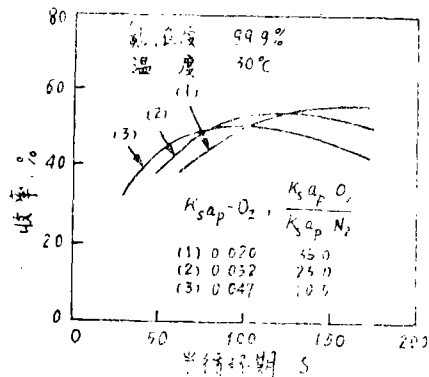


图8 半周期的影响

择。现有 PSA 制氮的半周期在 60~120 秒，对这种选择性较高的吸附剂，采用大约 120 秒长周期可提高产品产量，但很不利的是其生产效率降到 60 秒周期时的一半。因此，对于吸附剂的性质，首先对氧的吸附速率要快，此外，还需要有一定的选择性。

用沸石进行 PSA 制氮

用沸石作吸附剂的 PSA 制氮，其特征是生产的产品氮纯度高于 99.99%，而用 CMS 生产的氮纯度只有 99%~99.9%，图 9⁽⁸⁾为

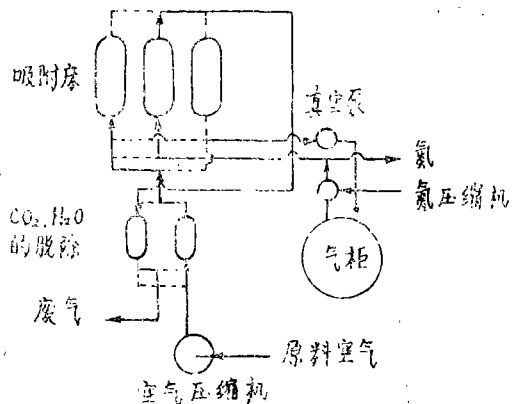


图 9 PSA 制氮（沸石吸附剂）流程图

该流程图。该装置包括除去湿气和 CO₂ 的预处理系统和第二级 O₂ 和 N₂ 的分离系统。水份、CO₂ 和 N₂ 被沸石优先吸附。在本方法中，吸附质变成了产品，因此，需要对 CO₂ 预脱除，以提高产品 N₂ 的纯度。为了预处理，用 3~4kg/cm²G 的吸附压力来完成吸附步骤，并把通常的 PSA 系统进行再生。图 10 所示为 O₂、N₂ 分离的流程。

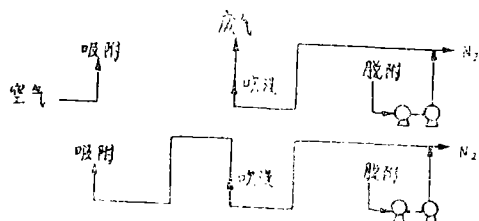


图 10 PSA 制氮工艺（沸石吸附剂）

作为产品的是真空泵抽空脱附的气体，从能耗角度考虑，吸附压力应接近大气压力。

由于产品气处于大气压下，所以，可用氮压机增压到所需压力。其能耗基本上是由于压缩原料空气。由于单位能耗是 0.5~0.6 kWh/Nm³，这稍大于用 CMS 作吸附剂的能耗，所以，从单位能耗来看，在需要纯度大于 99.99% 氮气的场合，这种装置是最经济的。

未来的发展方向

PSA 的缺点是不能得到高浓度的气态氧和氮。在日本，生产更高浓度的气体是未来发展的主要目标。关于 PSA 制氧，有一种装置是将沸石吸附剂系统和 CMS 吸附剂系统串联，除去 O₂ 中的 Ar，得到 99.995% 纯度的氧。

对于 PSA 制氮，用改性的 CMS 生产 99.99% 氮的装置正在进入市场。而且认为用沸石作吸附剂的方法生产 99.999% 的 N₂ 是可能的。随着装置的改进，应用方面的发展也正在有力地前进。

未来氧的预期应用是纸浆的漂白及作为工业用水及污水等的臭氧处理的原料气。对于氮，液氮分离和深冷分离装置预料将会进一步发展，但膜分离已引人注目。该技术用于制氮比用于制氧更为复杂。

迄今，已交付使用的 PSA 装置的平均规模在 70~80m³h⁻¹。最近调查表明，已有约 500m³h⁻¹ 的较大装置在运转。这表明了扩大应用的趋势。用产品浓度作为衡量 PSA 制氮的标准似乎正在增加。

参考文献（共 7 篇，略）

高增、洪名放译自：
Gas Separation & Purification, 1989,
3 (3), 2~6, 李怀曙校