

4A沸石分子筛变压吸附制富氮气体

沈满珍 白秀全 汪 鸿 续安生

徐爱荣 杨中亮 黄克权

(中国科学院山西煤炭化学研究所)

摘 要

本文应用国产 4A 沸石分子筛(NaA)作吸附剂,采用双塔($\phi \times L = 50 \times 600\text{mm}$) PSA 流程,在室温下可以从空气中优先分离出富氮气体。当吸附压力为 5kg/cm^2 (表压),操作周期为 60 sec 时,产率为 $1.71/\text{kg NaA} \cdot \text{min}$,产品气中氮浓度可达 98%(V)。

前 言

近几年来,用 5A、13X 沸石分子筛和炭分子筛作为吸附剂的变压吸附技术分离空气以制备富氮气体的工作,国外已发表了较多的专利或文献^[1-4],国内也有一些单位相继开展了这方面的研究。但利用 4A 沸石分子筛制富氮气体,除 1975 年日本有一篇简短的报导外^[5],尚未见有新的进展。

本文应用上海某厂产 4A 沸石(NaA),用变压吸附法(PSA)从空气中吸附分离制取富氮气体。在室温下,压力为 5kg/cm^2 ,产气率为 $1.71/\text{kg NaA} \cdot \text{min}$ 时,产品气中氮气纯度可达 98%(V)。本法流程简单,操作方便,可在操作压力下稳定地出产品气,同时还可避免用 5A、13X 沸石分子筛作吸附剂分离时为提高产品气中氮浓度而需要的真空脱附,以及由此引起的产品气带油雾等一系列缺点。

一、实验方法

所用的双塔流程见图 1。压缩原料气经阀 3 进入吸附塔 1,在规定的压力下吸附分离,同时从阀 7、9 放出经吸附分离后的产品气。在此同时,塔 2 减压至常压,吸附剂解吸。过一定时间后,塔 2 作吸附、产气之用,塔 1 减压解吸。操作由电磁阀 3—8 自动控制,循环进行。产品气流量由针形阀 9、10 调节。

除注明者外,所用的吸附塔 $\phi = 50\text{mm}$, $L = 600\text{mm}$,操作周期为 60 sec (吸附与脱附时间各半),吸附分离压力为 5kg/cm^2 ,吸附剂为粒度在 $0.43-1\text{mm}$ 内的上海 4A

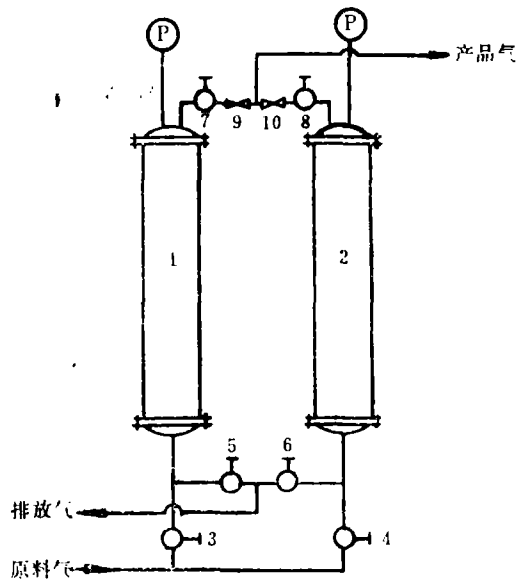


图1 PSA法双塔制氧流程

1,2—吸附塔 3—8—电磁阀 9,10—针形阀

沸石分子筛 NaA，用量为 1400 g 左右，原料气为空气。产品气中氮浓度与氮气回收率均为体积百分数。压力为表压。

测定产品气的纯度是用奥氏分析法定氧，氮（包括氩）则由差值计算得到。

评选分离效果的指标是产气率（即每分钟、每公斤分子筛的产气量， $l/kg \cdot min$ ），以及在该产气率下的产品气氮浓度和氮气回收率（ η ）。

二、实验结果与讨论

1. 工艺条件的选择

所用吸附剂为上海 NaA，根据它对氮、氧、氩吸附分离的特性^[6]，选用了加压吸附分离、常压解吸的双塔流程，见图 1。在此流程中，对下述各影响因素进行了考察。

(1) 压力的影响

图 2 为产品气中氮浓度 98% 时，压力对产气率和氮气回收率的影响。可以看到，随着压力升高，产气率和回收率均升高。但当压力升高到 5 kg/cm^2 以上时，回收率却增加缓慢。故在本流程中，吸附分离压力选用 5 kg/cm^2 。

(2) 产气率的影响

产气率与产品气中氮浓度和氮气回收率的关系见图 3。从图 3 明显地看到，当产气率增加时，产品气中氮浓度相应下降，而氮气回收率递增。要制备较高纯度的氮气，如浓度在 98% 以上时，产气率只有 $1.7 \text{ l/kg} \cdot min$ ，氮气回收率也只有 16% 左右。

(3) 吸附塔高径比的影响

所用吸附塔的直径仍为 $\phi = 50 \text{ mm}$ ，高(L)则分别为 200, 300, 400, 600mm，相应的高径比为 4, 6, 8, 12，吸附剂的装入量也相应提高为 510, 750, 1000, 1350 g。试验结果见图 4、5。

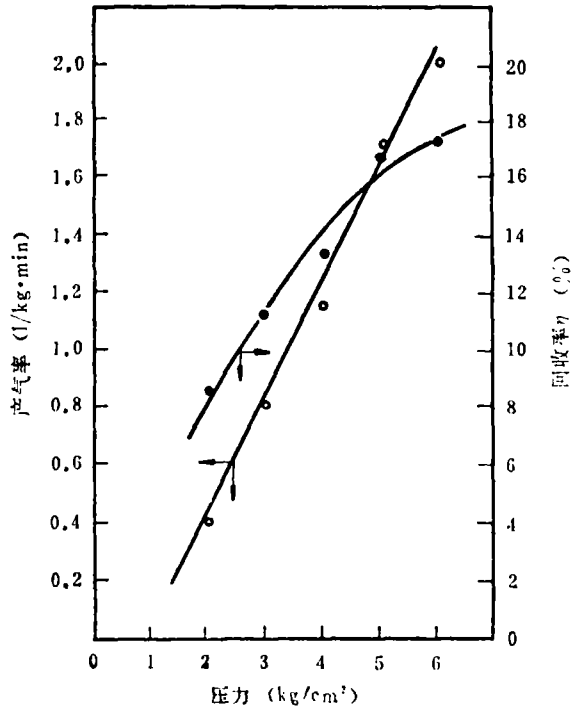


图2 产气率、回收率与压力的关系
产品气中 N₂ 浓度为 98%

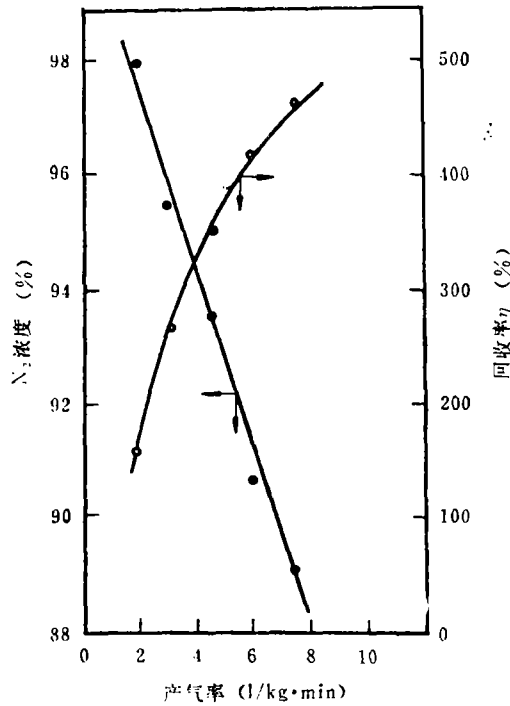


图3 产品气中 N₂ 浓度、回收率与产气率的关系

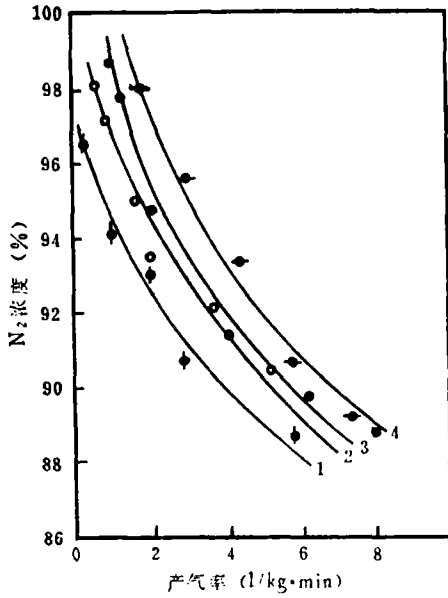


图4 高径比不同时, 产品气中 N_2 浓度与产气率的关系
高径比: 1-4, 2-6, 3-8, 4-12

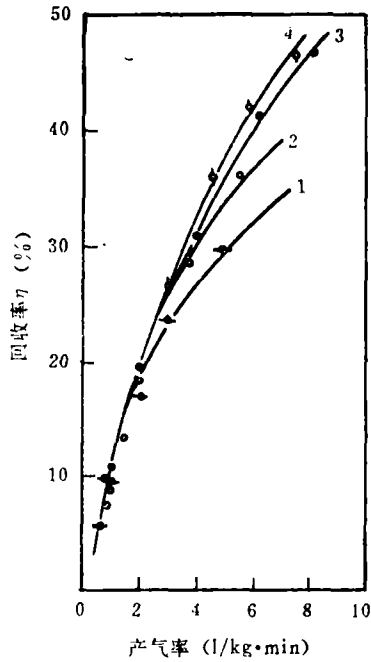


图5 高径比不同时, 回收率与产气率的关系
高径比: 1-4, 2-6, 3-8, 4-12

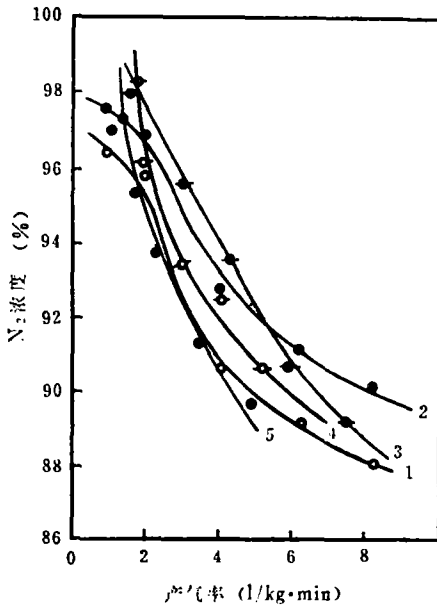


图6 周期不同时, 产品气中 N_2 浓度与产气率的关系
1-20", 2-40", 3-60", 4-80", 5-100"

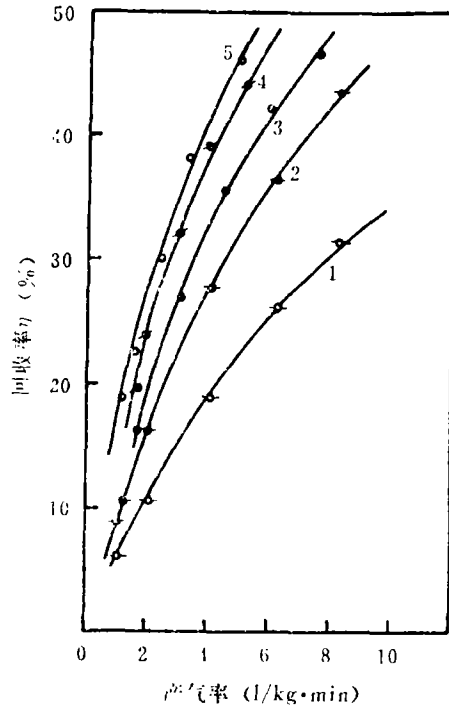


图7 周期不同时, 回收率与产气率的关系
1-20", 2-40", 3-60", 4-80", 5-100"

从图 4、5 可以看到, 当要求产品气中氮浓度达到 98% 以上, 并要求有较高收率时, 选用高径比 12 为最好。因为当高径比为 6 或 8、产品气中氮浓度达到 98% 时, 收率均低于 10%。而高径比若为 4 时, 则产品气中氮浓度很难达到所需之要求。

(4) 操作周期的影响

实验结果见图 6, 7。

从图 6、7 中可以看到, 操作周期若为 20", 40" 或 100", 产品气中氮浓度都很难达到 98% 以上, 只有当采用 60" 或 80" 为一周期时, N_2 浓度才能达到上述要求。从这 3、4 两条曲线还可以看出, 若采用 80" 为一周期, 回收率要比 60" 为一周期时高些。但随着产气率的增加, 在相同的产品气氮浓度下, 周期为 80" 的产气率比周期为 60" 的要低些。因而若要制备浓度为 98% 的富氮气体, 则采用 80" 为一周期更为有利。如果同时考虑产率与收率, 则采用每周期 60" 为宜。

综合以上的试验结果, 本流程最佳工艺条件是: 压力 5 kg/cm^2 , 操作周期 60sec, 吸附塔 $L/\phi = 12$ 。将此条件下的结果与日本专利上的数据比较于表 1。

表 1 本流程与日本专利流程(5)制氮结果之比较

吸 附 剂	吸 附 塔 $\phi \times L$ mm	L/ϕ	吸附分离压力 kg/cm^2	操作周期 sec/cy	产品气中氮 %	产 气 率 $\text{ml/kg} \cdot \text{min}$
日本 NaA	60 × 400	3.3 [*]	6.0	80	98.0	210
上海 NaA	50 × 600	12	6.0	60	98.0	2000
上海 NaA	50 × 600	12	5.0	60	98.0	1700

* 中间进气, 塔高以一半计。

从表 1 可见, 当吸附分离压力是 6.0 kg/cm^2 时, 本流程制氮能力可比日本专利流程提高 8 倍多; 若为 5.0 kg/cm^2 , 也能提高 7 倍以上。其原因主要是由于本流程比日本的更能充分地利用吸附剂, 其次是由于选用了比较合理的高径比。但是, 上海 NaA 的吸附分离性能与强度是较差的, 而当使用高径比为 4 时, 产品气中氮浓度很难达到 98%。

2. 原料气组成不同的影响

在上述最佳工艺条件下考察了三种原料气的产气率对产品气中氮浓度与氮气回收率的影响, 见图 8, 9。

从图 8、9 中看出, 当用含氮量为 90% 的原料气制取氮浓度大于 98% 的气体时, 其产率可比用空气作原料气时提高近一倍, 收率也可提高 10 个单位左右。因而, 如果用回收空分装置的排放气体, 那么将能提高效率, 节约能源, 产气量也将是可观的。从图 8、9 中还可看到, 若原料气中含氮量很低时 (如 35.5%), 在上述条件下也可以将此气体浓缩到氮含量 90% 左右, 收率也能接近 20%。因而可以认为, 用上海 NaA 作吸附剂的 PSA 法制富氮气体, 应用范围较广, 它不仅分离空气, 也可以从较高或较低浓度的含氮气体中富集氮气。

三、结论

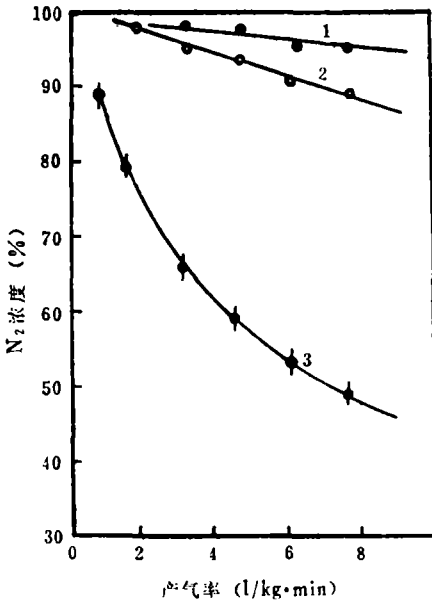


图8 原料气组成不同时, 产品气中浓度与产气率的关系

原料气组成	N ₂ , %	O ₂ , %
1	90.3	9.7
2	79.0	21.0
3	35.5	64.5

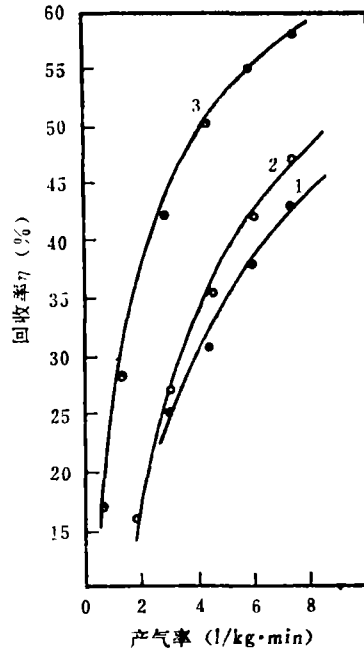


图9 原料气组成不同时, 回收率与产气率的关系

原料气组成	N ₂ , %	O ₂ , %
1	90.3	9.7
2	79.0	21.0
3	35.5	64.5

1. 采用上海 4A 沸石分子筛为吸附剂、加压吸附分离、常压解吸双塔(50×600mm)变压吸附流程, 是一种从空气中制取富氮气体的简易可行的工艺方法。

2. 工艺试验结果表明, 最佳工艺条件是: 吸附分离压力 5 kg/cm², 循环周期 60 sec, 吸附塔高径比 12。当产品气中氮浓度为 98% 时, 产气率为 1.7 l/kg·min, 收率可达 16.2%。

3. 可在操作压力下, 保持产气稳定。产品气中氮含量可按要求任意调节, 所得到的富氮气体为既干燥又无有害杂质, 适用于在工农业各部门中作保护气体用的惰性气体。

4. 本方法设备和流程简单, 操作容易和安全, 能自动控制, 且启动迅速, 几分钟即可得到所需要之气体产品, 在工业上将是有发展前途的。

参 考 文 献

[1] U.S.P. 4,013,429(1975).
 [2] 日本公开特许 昭 52-54681(1977).
 [3] 日本公开特许 昭 52-152894(1977).
 [4] 汪 涛, 石油化工, 8(5), 350(1979).

〔5〕 日本特许公报 昭 50-10549(1975)。

〔6〕 沈清珍等, 本刊, 待发表。

PRESSURE SWING ADSORPTION FOR THE PREPARATION OF NITROGEN WITH 4A ZEOLITE MOLECULAR SIEVES

*Shen Manzhen Bai Xiuquan Wang Hong Xu Anseng Huang Kequan
(Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences)*

ABSTRACT

Nitrogen was isolated from air by adsorption with 4A zeolite molecular sieve in the PSA system, including two separate adsorption column ($\phi \times L = 50 \times 600 \text{ mm}$) using alternatively. The effect of pressure, reacting cycle and ϕ/L on the yield and purity of N_2 was studied. It was shown that when pressure was set at 5 kg/cm^2 with 60 sec/cycle, the yield of nitrogen was $1.7 \text{ l/kg NaA} \cdot \text{min}$ with 98% purity.