

# 变压吸附法制高纯氮工艺的开发

船田一郎 今西信之

## 一、前言

在钢铁二次和三次加工等金属加工业中,使用氮作热处理炉和退火炉等气氛气的调整气,但在消费量较少的情况下,是将液氮蒸发后使用的,大学和企业的研究所,则是使用钢瓶氮(有液氮和气氮),在保存和储藏干燥食品方面所消费的氮量更少。这些液氮或气氮的纯度高,容易得到。但是,由于用槽车和容器将液氮输往消费地,要加上运费,所以价格高。最近,人们都期待着开发一种能取代液氮和钢瓶氮的廉价制造高纯氮的装置,旨在降低这种氮的价格。

在这样的背景下,需要开发中小规模和超小型的现场氮制造装置。从原理上讲,在常温下可分离的方法,本公司曾着眼于吸附法。另外,考虑到现场型氮制造装置,作为在任何地方均可轻易设置的变压吸附方式,研究了吸附材料的选择及其再生方法。

对以空气为原料的变压吸附制氮装置(以下简称 $N_2$ -PSA装置)的技术动向进行调查的结果表明,目前已开发了一种以碳分子筛(以下简称CMS)作吸附材料的 $N_2$ -PSA装置,并且已经上市。这些 $N_2$ -PSA装置主要是利用氮和氧的扩散速度之差进行分离的。因此,可以说目前的现状是:若考虑到经济性,纯度顶多只能达到99.9%左右。但是,将来若能开发新的吸附材料,即使是利用扩散速度之差的分离方法,

也要考虑经济性,而且有可能达到高纯度。

开发研究是用合成沸石作吸附材料,试制了以空气为原料的变压吸附制高纯氮装置的1号机(装置规模:17标米<sup>3</sup> $N_2$ /小时),产品氮的纯度首次在上世界上达到99.998%以上。接着,2号机(装置规模:50标米<sup>3</sup> $N_2$ /小时)也达到了99.999%以上,而且,规模为250标升 $N_2$ /小时、400标升 $N_2$ /小时和800标升 $N_2$ /小时的超小型 $N_2$ -PSA装置,产品氮都达到了99.996%以上的纯度。

这样,便开发了以中小规模装置取代液氮、以超小型规模装置取代钢瓶氮的价格低廉的高纯 $N_2$ -PSA工艺。现阐述如下。

## 二、工艺设定的基本想法

### 1. 吸附剂的选定

首先,为了得到高纯氮,最重要的一点是根据分离气体对象的物理性质来选定吸附材料。

#### (1) 物理吸附材料的选定

以往,仅用CMS从空气中分离氮的物理吸附材料,但为了得到纯度更高的产品氮,需要重新选择吸附材料。有关分离的物理性质如表1所列。

由表1可知, $N_2$ 和 $O_2$ (Ar)的分子直径只相差0.1Å,而CMS中的扩散速度比为0.011,仅受此差影响,也不能进行高度

表 1 有关分离的物理性质

气 体	分子直径 (Å)	CMS 内扩散速度 (秒 <sup>-1</sup> )	双电极 *	四电极 *
N <sub>2</sub>	3.61	2.0 × 10 <sup>-6</sup>	0 (对称)	0.027
Ar	3.40		0 (对称)	0
O <sub>2</sub>	3.50	1.7 × 10 <sup>-4</sup>	0 (对称)	0.002
CO <sub>2</sub>	4.5		0 (对称)	0.097
H <sub>2</sub> O	2.7		1.85	—

\* 主要是为了相对地进行比较, 因此, 将单位省略了。

分离。双电极除水以外, 在对象结构方面取 0 值, 未发现差异。但是, 由于分子为立体平面结构, 所以, 四电极不同, 3 原子分子的 CO<sub>2</sub> 最大。其次, 在 2 原子分子中, 枝型状态稳定的 N<sub>2</sub> 最大, 最后是平行排列的 O<sub>2</sub>。因为可将单原子分子 Ar 近似地视为刚体球, 所以, 四电极也为 0。

这样, 就可发现分子直径没有大的差异, 而扩散速度和四电极却有差异, 因此, 可用这些差异进行分离。

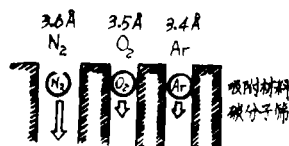
物理吸附材料可大体上分为无极性和有极性两种。若限定在具有与分子直径大体相同孔径的吸附材料, 则前者为 CMS, 后者为沸石。现在, 为了方便起见, 假定空气是由 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 两种组份构成, 则能达到的 N<sub>2</sub> 纯度的比较如图 1 所示。

当使用 CMS 作吸附材料时, 是按扩散速度之比来决定可能达到的纯度。与此相反, 当使用沸石作吸附材料时, 由四电极的分子比来决定可能达到的纯度。由图 1 可见, 沸石的纯度远比 CMS 的纯度高。因此, 在分离空气时, 使用沸石作吸附材料比 CMS 容易达到高纯度。为此, 选定沸石作物理吸附剂, 并且选定其中孔径较整齐的合成沸石。

### (2) 合成沸石种类的选定

目前, 市场上容易得到的合成沸石是 A 型和 X 型。由于 N<sub>2</sub>-PSA 工艺是在常温下

① 吸附剂: 碳分子筛

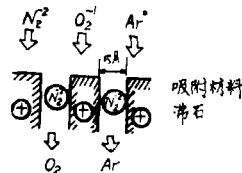


分离原理: 扩散速率差 (细孔内)

$$\frac{N_2}{O_2} = \frac{2.0 \times 10^{-6}}{1.7 \times 10^{-4}} = 0.011 \rightarrow (\text{使用 } 99\%)$$

(使收率降低, 99.9% N<sub>2</sub>)

② 吸附材料: 沸石



分离原理: 基于分子形状的电斥之差

(平衡吸附量之差)

$$\frac{O_2}{N_2} \propto \left( \frac{0.002}{0.027} \right)^6 = 0.000002 \rightarrow (99.9998\% N_2) \quad (2\text{ppm})$$

图 1 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系吸附分离的原理与到达浓度

操作, 所以, 首先不要选择水份对吸附特性影响大的 Y 型沸石。

在 A 型吸附材料的情况下, 当孔径为 3 Å 时, 采用比分子直径小的工艺, 当为 4 Å 时, 采用与 CMS 同样的工艺, 就能分离 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 但与 CMS 比较, 却无优点。

5 Å 是一种已用于从空气中分离 O<sub>2</sub> (以下简称 O<sub>2</sub>-PSA) 的吸附材料。由表 1 可知, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 比 N<sub>2</sub> 容易被吸附, 因此, 可预先将它们精制除去。若由于某种原因, 这些 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 在吸附塔内被吸附, 因为解吸的推动力低, 所以, 在吸附塔内蓄积。为了防止其蓄积, 有必要使解吸时的压力比吸附时更低, 因而动力费增加, 变得不经济。

为此, 选定了孔径大于 5 Å 的 X 型沸石, 即使 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 混进吸附塔, 也能使其在通常的解吸压力 (100~150 托) 下解吸。但是, 将以往的 X 型沸石的孔径加以调整改进, 使 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的分离性能变好。

## 2. PSA 工艺和产品纯度的提高

以空气为原料, 以氮为产品的 PSA 工艺, 可根据使用的吸附材料分为两类。第一个要点是: 使用 CMS 作吸附材料的工艺与以往的 TSA (加热解吸) 法一样, 是使少量组份吸附于吸附材料上, 而以大量的氮组份为产品, 由塔顶取出的工艺, 此即分类为精制法的工艺。

本次开发的工艺是用合成沸石吸附材料, 将大量的氮组份吸附, 然后用真空泵解吸而成为产品的新工艺。由于此工艺的确立, PSA 法不仅是以往精制技术的延续, 而且参与了分离技术, 揭开了 PSA 技术新的序幕。以下叙述此新 N<sub>2</sub>-PSA 分离技术中从工艺上所见到是提高纯度的要点。

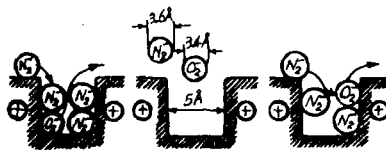
### (1) 回流操作的引进

只要使用沸石作吸附材料, 氧势必也要被共吸附。所以, 如何有效地除去这被共吸附的氧就成了第二个要点。因此, 在此工艺的蒸馏操作中, 引进了提高纯度的回流操作, 即在吸附工序中, 将氮吸附至转变点附近, 这时, 大量被共吸附的氧, 通过下一工序, 使纯度高的一部分产品氮回流而置换为氮。这样, 就能提高材料上的氮浓

度。

### (2) 表面吸附

被共吸附的氧借助于清洗工序的回流氮, 就能大量进行置换并解吸, 但需要大量氮。第三个要点是: 如何减少吸附工序中的共吸附氧量。沸石被划分为平衡型吸附材料一类, 因此, 在以往的概念中, 一直将其视为必须使之长时间吸附。但在本项开发研究中, 是使其在沸石表面附近短时间吸附, 从而开辟了以往非常困难的通往高纯度的道路。在图 2 中, 将基于以往概念的长时间吸附和这次的短时间吸附的情况进行了模式比较。前者吸附时间长, 所以, 被吸附的氧分子能扩散到吸附材料深处。因此, 要将被吸附的氧赶出, 就需要用大量氮清洗。后者吸附时间短, 所以, 考虑在吸附材料的表面附近进行吸附, 因此, 要将被吸附的氧赶出, 只用少量用于清洗的氮即可。



合成沸石 合成沸石 合成沸石  
扩散吸附 表面吸附  
(长时间吸附) (短时间吸附)  
要将被附的 O<sub>2</sub> 赶出, 需要大量的 N<sub>2</sub> 要将被吸附的 O<sub>2</sub> 赶出, 只需少量的 N<sub>2</sub>

图 2 利用 N<sub>2</sub> 清洗提高纯度的模式图

### 3. 提高收率

为了将它作为工艺来确立, 在提高纯度的同时, 提高产品收率也是一个重要的因素。若为了置换并解吸氧而使产品氮回流, 产品收率就会因此而降低。为了提高该产品收率, 需要使①吸附塔内气流方向; ②周期时间; ③真空度; ④回流氮量; ⑤空气量等诸因素最佳化。

### 三、工艺流程及性能试验结果

使用合成沸石作吸附材料的高纯  $N_2$ —PSA 法流程如图 3 所示。

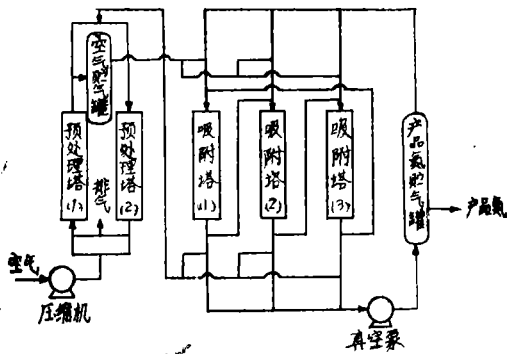


图 3 高纯  $N_2$ —PSA 工艺流程

工艺流程由以下两个系统构成：预先除去空气杂质中极性大的水份和二氧化碳的预处理系统及从预处理过的精制空气中吸附分离氮的分离系统。前者为以往的 2 塔 PSA 工艺，后者为使精制空气中的大量氮组份迅速吸附于作为吸附材料合成沸石上的吸附分离工艺。如上所述，这是不同于以往想法的一种新的想法，也是此工艺的特点。

试制的 1 号机（17 标米<sup>3</sup> $N_2$ /小时）的性能试验结果如图 4 所示。超小型（250 标升  $N_2$ /小时）高纯  $N_2$ —PSA 装置的性能试验结果如图 5 所示。这两图表明，这次开发的高纯  $N_2$ —PSA 装置，横座标的产品氮量在额定值之前稳定地维持高纯度，若超过极限，纯度就急剧下降。另外，当以天然沸石和 CMS 作吸附材料时，存在的缺点是未达到高纯度，或者即使达到高纯度，稳定的范围也狭窄，且在如图 4 所示 17 标米<sup>3</sup>  $N_2$ /小时的情况下，当生产 1 标米<sup>3</sup> 产品所需耗电量为 0.62 千瓦时，而生产液体氮时的耗电量却为 0.7 千瓦时/标米<sup>3</sup>（换算成气体时，

为 300 标米<sup>3</sup>  $N_2$ /小时）。由此可知，在中小规模装置的情况下，比用槽车来运输液氮便宜。另外，在图 5 的 250 标升  $N_2$ /小时的情况下，为 1.7 千瓦时/标米<sup>3</sup>，假定电费为 22 日元/千瓦时，则操作费为 38 日元/标米<sup>3</sup>。而钢瓶氮却为 400 日元以上/标米<sup>3</sup>，虽不能直接比较，但容易操作，且成本比钢瓶氮低廉，这是不言而喻的。

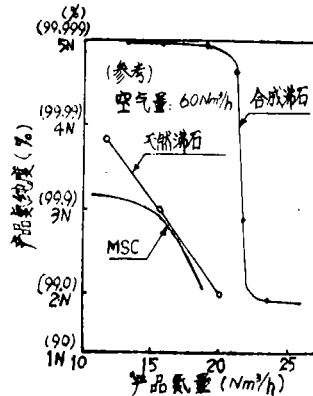


图 4 高纯  $N_2$ —PSA 工艺的性能试验结果  
(17 标米<sup>3</sup>  $N_2$ /小时)

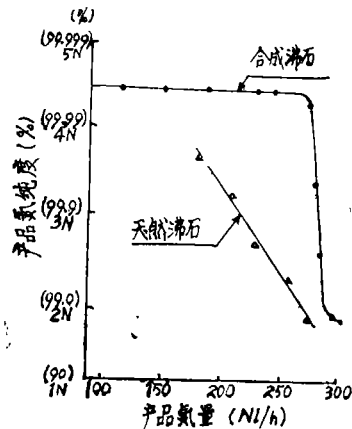


图 5 超小型高纯  $N_2$ —PSA 装置的性能特性  
(250 标升  $N_2$ /小时)

### 四、今后的课题

通过以空气为原料、氮气为产品的  
[下接 29 页]

有抽空时，高压不会恒定在17大气压，而是继续下降。

我们在计算中，取了该压力的平均值，计算的流量比率与  $\Delta P$  的关系，结果见图 5。

## 六、P—V 损耗的影响

由文献<sup>[4]</sup>中图 10~13 的实际 P—V 图可见，实际上，除了成为扭曲变形外，不能获得理想的矩形 P—V 图。下面是 P—V 图下降的原因。

1. **压力损耗**，如在阀内，在输送管、汽缸和回热器进口处；

2. **空隙体积的容量损耗**，如输送管、汽缸和排出器（包括连接到回热器上的小孔的任一边容积）；

3. **温度下降**，它会使 P—V 图的下降变得更明显。这是因为在较低温度时，需要补充气体。于是，吸气和排气所花的时间也

更多。由于工作速度是恒定的，所以，压力变化与体积变化有相位差。

## 七、降低 P—V 损耗的实用方法

努力减小在滑阀的小孔与汽缸进口处出现的主要压降，可用下述方法完成：

1. 在滑阀内用多个小直径孔取代单个孔；

2. 在带有许多小直径孔的低温汽缸膨胀室周围，有一个环形外圈，此环形圈与膨胀室连接；

3. 尽可能地减少空隙容积（真空体积）。

参考文献（共 3 篇，略）

机械电子工业部第十六研究所杨天信

译自：Cryogenics, 27(10), 582~585

(1987), 孙中章校

〔上接 25 页〕

$N_2$ —PSA 工艺的开发，开发了能取代液氮和钢瓶氮的氮纯度在 99.999% (5N) 以上的高纯  $N_2$ —PSA 装置。今后，为了提高附加价值，还需要再提高纯度，开发纯度在 99.9999% (6N) 以上的高纯  $N_2$ —PSA 装置。

## 五、结 语

以往采用的吸附少量组份加以精制 的  $N_2$ —PSA 法，一直被评价为难以生产成本低廉的高纯氮。通过使用合成沸石，在其表面吸附大量组份的分离技术的开发，就能解决

以往存在的问题，并且， $N_2$ —PSA 法首次 在世界上达到了氮纯度在 99.999% 以上 的高纯度。我们认为，通过它就能取代液氮和 钢瓶氮，并且迈出了形成采用 PSA 法的新 时代的第一步。

参考文献（共 2 篇，略）

化工部西南化工研究院张应焯译自：

化学工学（日），51（11），853~856

(1987), 化工部光明化工研究所王玉杰校