

# 氮气纯化工艺技术应用进展

朱银在

(中石化股份有限公司 洛阳分公司 空压车间, 河南 洛阳 471012)

**摘要:** 介绍了利用气体纯化技术制取高纯氮气的几种工艺路线及发展情况。对不同技术的应用进行了分析对比, 提出无氢氮气纯化技术是发展方向。

**关键词:** 变压吸附; 氮气纯化; 应用; 进展

**中图分类号:** TQ116

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-7804(2006) 01-0009 -06

## Advances in Nitrogen Purification Technology And Its Application

ZHU Yin-zai

(Air Compression Workshop, Luoyang Branch of China Petrochemical General Corporation, Luoyang 471012, China)

**Abstract:** Some kinds of technology and development that use gas purification technology to produce high purity nitrogen are introduced. By analyzing and contrasting the application of different technology, the YBCO Purification technology is the direction.

**Key Words:** pressure swing adsorption; nitrogen purification; application; advances

随着国民经济的高速发展, 高新技术在工农业生产上的不断应用, 各行各业对高纯氮气的需求日益增加, 对高纯氮气纯度的要求愈来愈高, 一些高校、科研机构和相关企业对氮气纯化技术的投入和研究也不断加大。氮气纯化的原料气可以是变压吸附、空分装置产生的普氮, 经进一步除氧后达到用户要求。目前有两种主要纯化方法: 加氢除氧制高纯氮气和无氢除氧制高纯氮气。这两种方法因采用的催化剂和脱氢脱氧剂不同其工艺路线也不尽相同。

### 1 加氢除氧制取高纯氮气工艺

#### 1.1 原理

首先, 往普氮中加入适量的氢气, 在加氢脱氧塔中, 在加氢脱氧催化剂作用下, 氢气和氧气杂质发生化合反应生成水, 脱除大部分氧杂质 (或全部氧杂质), 然后在脱氧 (或脱氢) 塔中, 除去残余氧杂质 (或除去过量的少量氢气), 最后在干燥塔中脱除水和二氧化碳, 并过滤获得高纯氮气。在脱氧 (或脱氢) 塔中, 使用金属氧化物脱氧剂 (或脱氢剂), 脱氧剂的工作原理为: 低价金属氧

化物 (或金属) + O<sub>2</sub> 高价金属氧化物; 脱氢剂  
工作原理: 高价金属氧化物 + H<sub>2</sub> 低价金属氧化物 (或金属) + H<sub>2</sub>O。

#### 1.2 工艺流程

原料氮气中的氧含量在 1% 左右, 产品氮气纯度要求大于 99.999%, 氮气中氢含量、水含量均小于  $3 \times 10^{-6}$ , 因而本工艺流程采用加氢脱氧, 富氧操作, 终端深度脱氧、脱水的技术路线。设备由加氢脱氧工序和终端净化工序组成。其流程见图 1 (本溪钢铁有限公司 7500 Nm<sup>3</sup>/h 氮气净化装置)。

##### 1.2.1 加氢脱氧工序

加氢脱氧工序包括一台蒸汽加热器 (在冬季温度低于 5℃ 以下时使用), 一台催化脱氧反应器, 一台气水分离器。来自界区外的氮气经过阀门控制和流量计计量, 进入蒸汽换热器中, 升温到 5℃ 以上, 然后与经过严格控制的氢气混合, 一同进入到催化脱氧反应器中, 在高效脱氧剂的作用下, 氮气中的氧与加入的氢气反应生成水, 再由水冷却器冷却到常温。由于不允许氮气中有过量的氢气, 所以加入的氢气只能将氮气中的大部分氧脱除, 还有  $(50 \sim 100) \times 10^{-6}$  的氧 (所以称为富氧

收稿日期: 2005-08-29

操作), 需要由下一工序脱除。

### 1.2.2 终端净化工序

终端净化工序由两台脱氧脱水反应器, 两台阀门水冷却器和相应的自动阀门组成。

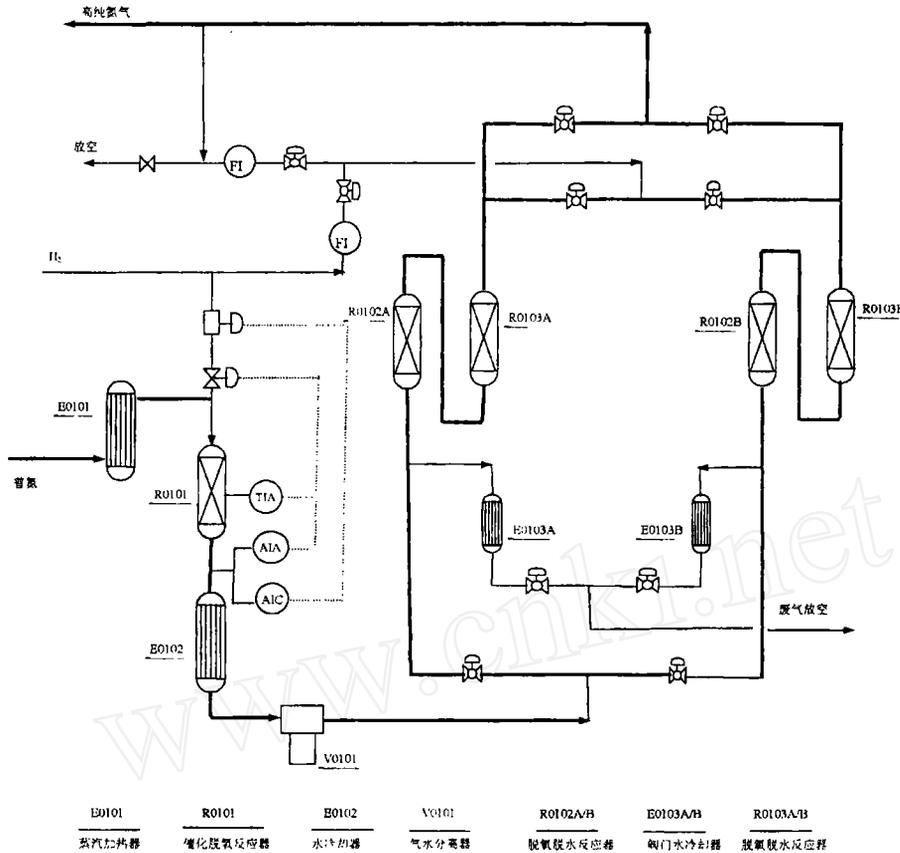


图 1 全自动高纯氮气净化设备流程简图

由加氢脱氧工艺来的氮气中含有  $(50 \sim 100) \times 10^{-6}$  的氧和  $< 2000 \times 10^{-6}$  的水, 通过脱氧脱水反应器, 将氧、水深度脱除, 生产出合格的氮气 (纯度 99.999%)。由于脱氧脱水剂的容量有限, 在其达到饱和前, 需要活化再生, 以便使其恢复脱氧脱水能力。两台反应器, 一台净化工作, 另一台活化再生。脱氧脱水反应器的再生过程如下:

1. 首先将反应器中的氮气减压排放。

2. 用产品氮气 (流量为  $300 \sim 500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) 吹扫再生床层, 同时开启电加热器, 使整个床层升温至额定温度 (一般情况下为  $250 \sim 350$ )。

3. 通入氢气, 还原脱氧剂。在  $250$  以上, 氢气与失效脱氧剂反应, 使其由高价金属氧化物还原为低价金属氧化物, 从而恢复脱氧能力。同时, 在高温下, 吸附在脱氧脱水剂中的水分, 会蒸发解吸出来, 并由再生气流携带出反应器。

4. 降温冷却。在脱氧脱水剂完全恢复后, 停止加氢并关闭电加热器, 继续用产品氮气吹扫床层, 直到床层温度降到常温。

5. 升压待用。关闭再生出口阀门, 继续用产

品氮气升压, 直到与产品气的压力相同为止, 关闭再生氮气入口阀门, 保压待用。

经过以上的再生过程, 脱氧脱水反应器又具备了净化功能。可以进行下一周期的净化工作。

### 1.3 装置特点及技术参数

1. 氮气处理能力可以根据用户的要求而定制。
2. 操作弹性大:  $50\% \sim 120\%$ 。
3. 可根据原料气中氧含量的多少选择不同的催化剂和设备容量。
4. 产品纯度  $\text{N}_2$  99.999%; 压力  $0.3 \sim 0.7 \text{ MPa}$ ; 常压露点  $-60$ 。

以上的特点及参数可以满足化工生产的要求。目前我厂 NC-3000 型氮气纯化装置的原理及流程与此基本相同。

## 2 节能型氮气纯化工艺<sup>[1]</sup>

节能型氮气纯化工艺流程是加氢除氧工艺技术的一种, 在原工艺流程的基础上进行了改进, 把再

生用的氮气进行了回收利用。加之采用的催化剂不同，工艺流程稍作简化。节能型氮气纯化工艺由浙江瑞气空分设备有限公司开发。

### 2.1 工艺流程

节能型氮气纯化设备样机规模为  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$  高纯氮气，属小型工业产品，图 2 为节能型氮气纯化工艺流程示意图。如图所示，由自动加氢系统控制往普氮中加入适量氢气后，氮气混合气经过换热器 1 进入加氢脱氧塔，除去大部分（或全部）氧气杂质，然后进入吸氧脱氢塔，脱除残余氧气或氢气；接着经过换热器 1、2，降温冷凝分离出部分反应产物水后，通过 V10 阀门（V9 关闭）进入冷干机，除去大部分水，最后进入干燥塔脱水、二氧化碳，过滤后获得高纯氮气，其含氧、含氢均  $< 5 \times 10^{-6}$ ，

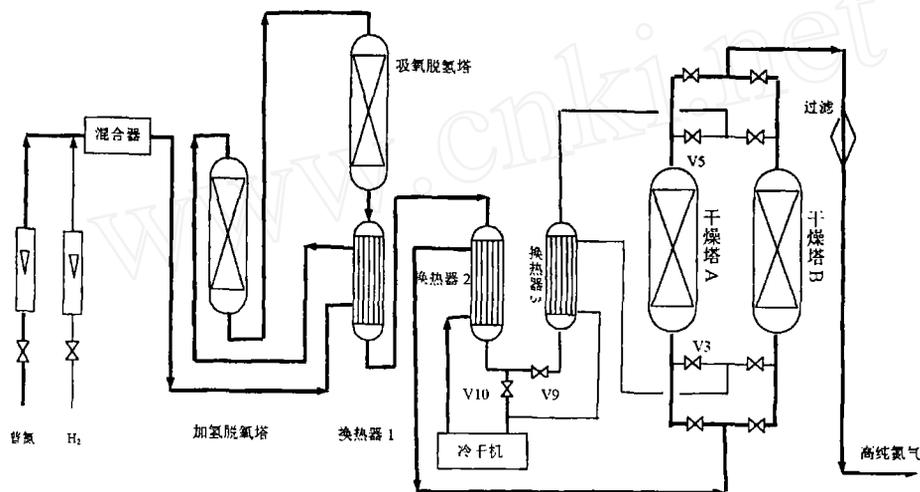


图 2 节能型氮气纯化工艺流程示意图

其次是采用高精度的自动加氢系统严格控制加入的氢气量呈周期性变化，使加氢脱氧塔出口气体呈含过量氢气—氧气的周期变化，在吸氧脱氢塔中 SODH 型吸氧脱氢剂处于相应周期性地一会脱氢、一会脱氧的连续工作，从而免去特定的再生操作，节省约 10% 再生气排放；同时 SODH 型吸氧脱氢剂也得以始终在稳态状态下连续工作，避免了再生操作时压力、温度、流量等的大波动操作的冲击，大大有利于吸氧脱氢剂的寿命延长。

再次是在干燥系统中，实施“加热再生—冷却—回流吸水干燥”工艺流程，利用双塔串联、单塔工作的周期性自动切换操作，回收再生气，实现无再生气排放的干燥工艺连续运行。由于吸附干燥塔加热再生与吸水干燥工作的压力基本不变，因此，免除了常压再生时压力变化对吸附剂强度的损害。

### 2.3 技术关键

露点  $-60$ 。当干燥塔再生时（如干燥塔 A 再生，B 塔工作），气体通过 V9 阀门（V10 关闭）经过换热器 3 换热后，由 V5 阀进入干燥塔 A，加热脱水再生，然后通过 V3 阀经换热器 3 进入冷干机，冷凝去除大部分水，最后进入干燥塔 B 吸水干燥，完成再生和工作过程，回收再生气。

### 2.2 节能型氮气纯化技术特点

节能型氮气纯化技术特点首先就是利用既能脱氧又能脱氢的 SODH 型吸氧脱氢剂的双功能特性，将原脱氧（或脱氢）工序中，一个塔工作另一个塔再生的切换操作改变为一个吸氧脱氢塔连续工作的模式，也就是说采用一个吸氧脱氢塔取代原来两个互为工作再生的双塔流程。

1. 要求配备具有既能脱氧又能脱氢的高活性双功能吸氧脱氢剂。

2. 自动加氢控制系统要求控制精度高和安全可靠。

3. 要求吸氧脱氢塔在任一时刻同时具有吸氧和脱氢功能，而且要求此两种功能的能力大小应基本相同，以便确保在长期运行中吸氧脱氢剂高活性、高稳定性和安全可靠。

4. 由于干燥塔的再生是在压力下进行的，给脱水再生增加了难度，因此需要选择合理的再生温度、再生加热时间并满足再生气露点等要求，以确保干燥再生效果，满足气体干燥的设计指标。

### 2.4 运行参数

原料气：普氮纯度 99.5%；流量  $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ；工作压力 0.55 MPa。

产品气：氧含量  $< 5 \times 10^{-6}$ ；氢含量  $< 5 \times$

$10^{-6}$ ，露点 - 60。

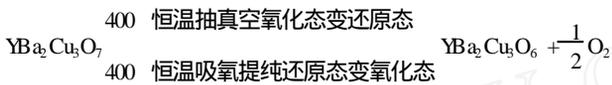
以上参数可以满足石油化工企业对氮气的需求。只是大处理量情况下还没有得到应用。

### 3 YBCO 空气纯化工艺技术 (无氢空气纯化技术)

利用 YBCO (即高温超导材料  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) 的歧化反应特性, 把它做成除氧剂 (分子筛), 用来除去  $N_2$ 、Ar 等许多气体中的氧、氢等杂质的技术, 叫 YBCO 纯化技术<sup>[2-3]</sup>。该技术由郑州大学高之爽等人发明, 中试已获得成功, 目前应用于无氢提纯氮气。

#### 3.1 原理

利用 YBCO 的氧化还原特性:



能耗最小原则: 选择最低反应温度 400; 采用恒温真空脱氧再生方法; 采取余热预热原料气的措施。

吸附剂特性与配制决定被纯化气体的质量: 选

择 YBCO 除氧效率高而且绝对无  $H_2$  的工艺, YBCO 主要吸  $O_2$ , 也吸  $H_2O$  和  $CO_2$ , 即使原料气中有一点  $H_2$ 、 $CO$  和  $CH_4$ , 也在 400 或更高温度下发生反应变成  $H_2O$  和  $CO_2$  了。为了保护 YBCO 不被  $H_2O$  过多占据活性位, 尽量把  $H_2O$  和  $CO_2$  净化设在原料气的前头。使普氮气源干燥到露点 - 70 以下。设置低真空 (1 Pa) 泵可使 YBCO 脱氧再生重复使用, 相对而言能耗最低, 操作也最方便。

#### 3.2 工艺流程

99% ( $N_2$ %) 的普氮由上游变压吸附或膜法制得后首先进入到干燥器系统 MS1201 或 MS1202, 进一步除去  $H_2O$  和  $CO_2$ , 使原料气中的露点达到 - 70 以下, 干燥器一台使用, 另一台再生。经进一步除水后的原料气经回热器 E1203 或 E1204 预热后进一步加热至 400, 然后进入 YBCO 除氧器 MS1203 或 MS1204 中, 在除氧器内  $O_2$  被 YBCO 吸附从而得到高纯氮气。除氧器根据情况工作一定时间后 (约 8 h) 利用真空泵抽真空获得再生, 这样两台除氧器交替工作实现连续生产氮气。图 3 为利用 PSA 获取 99% 的普氮作为原料气的氮气纯化工艺流程图。

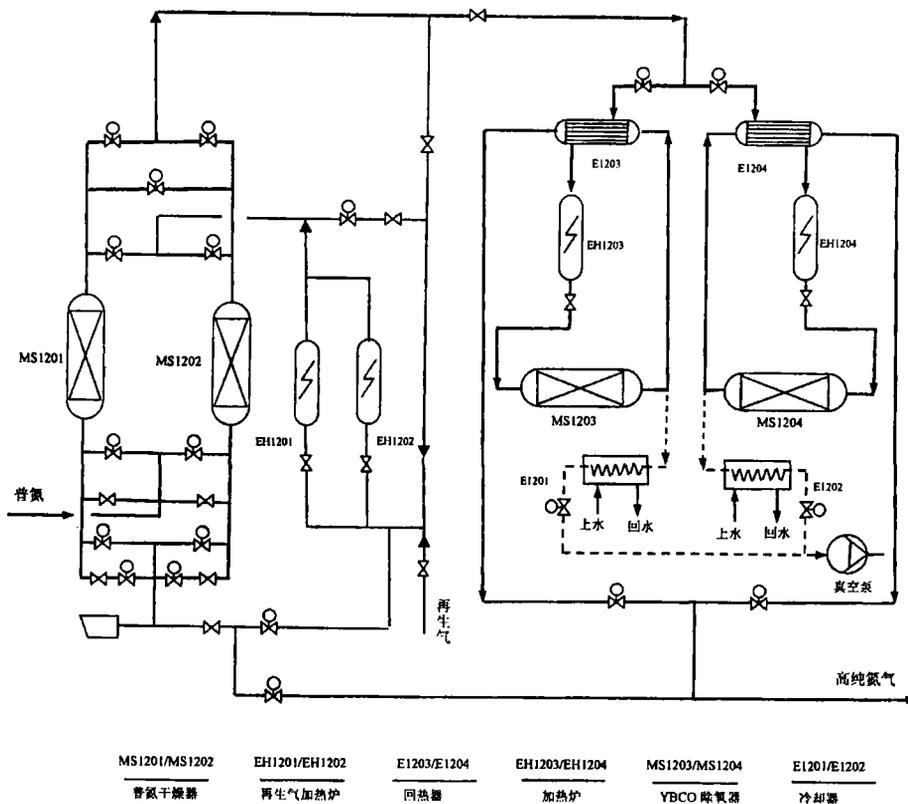


图 3 YBCO-3000N<sub>2</sub> 型氮气纯化工艺流程简图

## 4 加氢除氧与无氢除氧 (YBCO) 纯化技术的比较

结合我厂 NC-3000 加氢除氧技术<sup>[4]</sup>与 YBCO 纯化技术做一比较分析。NC-3000 氮气净化部分采用二级净化除氧工艺, 先加氢除氧 (利用 Pd-Pt 双金属催化剂) 使氧含量降为  $\sim 500 \times 10^{-6}$ , 然后利用 Cu-Ni 氧化, 利用  $H_2$  进行还原再生。最后用可消耗型的 C 基分子筛把关。现将该技术与 YBCO 纯化技术进行比较分析, 见表 1。

从表 1 可以看出, YBCO 纯化技术优越性十分

明显: 工艺流程简单、操作方便、受外界影响小、稳定性强、能耗低。与铜系纯化技术相比每年可节约能耗 72.8 万元人民币。但投资费用相对较大, 另外还没有得到大规模的工业应用。

## 5 工业应用情况

据调查, 加氢氮气纯化技术应用比较广泛 (小规模 and 用于双高深冷的氮气纯化较多)。节能型氮气纯化工艺还处于小型工业规模。YBCO 工艺技术因属于无  $H_2$  提纯技术, 虽然没有大规模应用, 但其前景十分看好。表 2 是用户调查情况表。

表 1 YBCO 纯化技术与 Cu-Ni 系纯化技术的比较

| 基本性能    | YBCO 纯化技术 (无氢纯化)                                    | Cu-Ni 系纯化技术 (加氢纯化)   |
|---------|---|--|
| 原 理     | 分离介质<br>YBCO ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ )、13X 分子筛         | Pd-Pt、Cu-Ni 催化剂, C 基催化剂 (3093), $H_2$ , 铝胶干燥剂                              |
| 原 理     | 分离原理<br>$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 在 400 温度下通氮除氧纯化, 利用抽真空再生 | 氢与 $N_2$ 中氧反应生成水; 再用 Cu-Ni 除氧、与 C 反应生成 $CO_2$ 。再干燥除水                       |
| 设 备 配 置 | 分子筛吸附器、氮气预处理器、加热器、换热器、真空泵                           | 预处理器、氮加热器 (2 台)、氢加热器、除氧器、备用除氧器、冷却器、水分离器、干燥器                                |
| 动 力 消 耗 | 冷却水<br>3 $m^3$ / h                                  | 40 $m^3$ / h   |
|         | 电力<br>360 kW  | 200 kW   |
|         | 蒸汽<br>/   | 0.6 t/h  |
|         | $H_2$<br>/  | 120 $m^3$ / h  |
| 处 理 氮 量 | 98% 氮气可以达到 3500 $m^3$ / h                           | 99% 氮气为 3200 $m^3$ / h   |
| 设 备 性 能 | 氮气纯度<br>> 99.9999%                                  | $N_2$ 为 99.999%, $O_2$ 、 $H_2$ 、 $H_2O$ 均 $3 \times 10^{-6}$ , 经常波动超过此杂质指标 |
|         | 维护量<br>小  | 较小   |
|         | 工艺流程<br>简单  | 较简单  |
|         | 操作控制<br>方便  | 较方便  |
|         | 操作性能<br>稳定  | 操作弹性小, 受外界影响大  |
|         | 单耗<br>元 / $m^3$<br>0.24                             | 0.29   |

表 2 氮气纯化设备用户调查表

| 工艺技术        | 用户单位             | 处理量<br>Nm <sup>3</sup> /h | 产品纯度<br>% | 投产时间 | 设备用途     |
|-------------|------------------|---------------------------|-----------|------|----------|
| 加           | 盘锦乙烯工程           | 2500                      | 99.9999   | 2003 | 聚乙烯生产    |
| 氢           | 上海 BOC           | 30                        | 99.9999   | 2003 | 大规模集成电路  |
| 除           | 鞍钢冷轧厂            | 4000                      | 99.9995   | 2003 | 冷轧薄板生产   |
| 氧           | 本溪钢铁有限公司         | 7500                      | 99.999    | 2004 | 工业生产     |
| 节能型<br>加氢除氧 | 浙江瑞气空分<br>设备有限公司 | 50                        | 99.99     | 2004 | 试验用      |
| YBCO 型      | 郑州大学             | 6                         | 99.99999  | 2002 | 试验并有产品出售 |
|             | 某钢厂              | 80                        |           | 2004 | 用于提纯氩气   |

## 6 结 论

通过以上的对比分析,从节能、便于操作和运行费用等方面比较,无氢纯化技术是一种发展方向,高校与企业、制造业共同研制开发会促进该技术的推广应用。

### 参考文献:

- [1] 古世鉴. 节能型氮气纯化工艺流程的诞生 [C] // 变压吸附设备技术交流论文集. 承德, 2004.  
[2] 高之爽, 胡 行, 等. YBCO 纯化技术的工业应用

[C] // 变压吸附设备技术交流论文集. 承德, 2004.

- [3] 杨德林, 胡 行, 等. 钇钡铜氧在气体纯化和空分方面应用初探 [J]. 稀土, 2002, 23(3): 11-13.  
[4] 朱银在. 变压吸附制取高纯氮气影响因素分析 [J]. 低温与特气, 2002, 20(5): 1-4.

### 作者简介:

朱银在 (1970-), 男, 工程师, 车间生产副主任, 从事生产技术管理工作。Tel: 0379-66992151。E-mail: zyzjl@sina.com

## 成都石天科技发展有限公司 高纯气体研究所

为用户提供规格为 99.5% ~ 99.99% 的丙烷、正丁烷、异丁烷等高纯气体。产品质量稳定, 价格合理, 信誉可靠。

**欢迎来人、来电、来函联系。我们将竭诚为您服务!**

联系人: 邓庆远 13808186967 王 维 13008126421

电话: 028-83582665 传真: 028-83583605

厂址: 四川成都市金牛区天回金华工业园 邮编: 610083