变压吸附工艺用于从空气中分离氧气和氮气

江西氮厂　陈篤生

十九世纪六十年代末埃索公司首创了PSA法（Pressure Swing Adsorption法：变压吸附法）吸附分离工艺，开始时主要在加压空气除湿分离系统中应用这项原理。由于新型吸附剂的出现，使PSA装置用于各种分离系统中如：空气等的除湿、空气分离、氢气的精制，冶金系统付产气体的分离、提纯等等。

1925年weigel 和 Steinboff发现菱沸石(天然沸石)具有优异的吸附性能，此后随着硅酸盐的x射线研究的进展，逐渐掌握了结晶构造和吸附特性的关系，从而阐明了各种气体的选择性吸附现象，分子筛在吸附方面的用途也被发现了。但天然沸石毕竟产量不多，在五十年代UCC公司(UnionCarbide Corporation）成功地实现了人造沸石的工业化，由于人工合成沸石比天然沸石有更好的吸附特性，所以用分子筛及PSA装置从空气中提取纯氧获得成功。

近年来工业上对氮气的需要量日增，主要是在电子工业、防爆、防火等方面的应用。而碳分子筛的试制成功和商品化，使氮气的生产变简单了。在七十年代，国际上已开发了一种新型吸附剂碳分子筛（Molecular Sieves Carbon 简称MSC)。以后日本制铁化学工业株式会社与西德合作，用“CMS”碳分子筛作吸附剂，制造了在常温和3kg／cm²压力条件下分离空气，连续产氮气的小型装置。产品中氮气最高含量达到99.9%（N_2+Ar)，设备费和生产管理费低廉。

上海化工研究院近年也研制成功MSC—81，MSC—82 两种型号的焦炭分子筛，并有批量生产。

综上所述：用变压吸附法分离空气，由于吸附剂的不同，如用沸石系吸附剂可以得到氧气；如用碳分子筛系吸附可以得到氮气，两者的比较见表1〔1〕。

表1　制取氧气、氮气PSA法的比较

气体制品	氧气	氮气
浓度（%）	90—95	95～99.9
吸附剂	沸石(分子筛)	碳分子筛
分离类型	平衡分离型	速度分离型
吸着压力（kg／cm²G）	1～2	2～8
周期时间(min)	1～3	1～2
发生量（Nm³／h）	～1,000	～1,000
电耗（kwh／Nm³）	0.7～0.9	0.5～0.9

一、PSA装置的吸附机理简介

PSA法称为变压吸附法。是指在加压下

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne

进行吸附、减压下进行解吸（再生）过程，见图1〔1〕。同时也利用了吸附剂对气体的吸附容量随压力的变化而不同的特性。

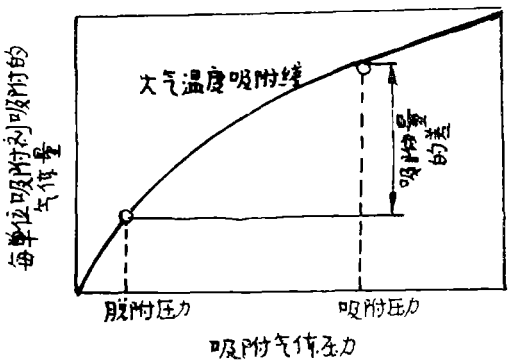

图1、变压吸附原理

PSA法吸附按装置特点和操作方式大体上分为平衡分离型和速度分离型。

平衡分离型：基于吸附剂对混合气体中各组分（不同的吸附质）在一定条件下平衡吸附量差异而进行分离的原理。氧气的制取，采用4～5Å的细孔径沸石分子筛，这类吸附剂的静态气体吸附容量，是用气体平衡吸附容量等温线表示，如图2，吸附剂为天然沸石（日）经钠离子交换后的分子筛，在较高压力下氮气的吸附容量高，低压力下吸附容量小。在同样吸附剂条件下，氮气的平衡容量大于氧气，所以利用PSA装置达到分离目的。

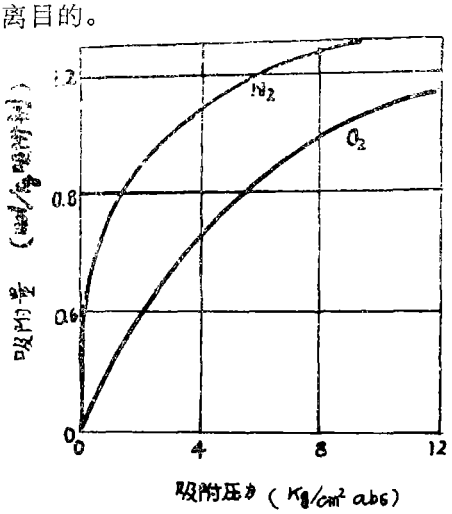

图2、平衡吸附容量等温线

速度分离型：分离空气中的氮，达到制取氮气的目的，是利用氮气和氧气对碳分子筛细孔的扩散速度的不同，这方面是与上述平衡分离型有所差异。氮分子直径3.0×4.1Å比氧分子直径2.8×3.9Å略大，因而在一定压力下，当空气通过填充着碳分子筛床层时的短暂时间内，扩散速度快的氧分子迅速地进入吸附剂微孔被吸附在碳分子筛表面处，而扩散速度较慢的氮分子来不及被吸附，则被富集于非吸附气相中，因而籍PSA法可得到产品氮气。

图3〔1〕和表2〔5〕是国外文献中所提供数据。为此对碳分子筛的采用应选择以氧气平衡吸附容量及扩散速度大，并且是氧气和氮气扩散速度比大的为适宜。吸附塔的切换时间应根据碳分子筛性质而定，一般以1～2分钟为宜。

表2　氧气和氮气对碳分子筛扩散系数比

温度（°C）	D/d^2（1/Sec）		D_{O_2}/D_{N_2}
	氧	氮	
-26	8.7×10^{-6}	1.6×10^{-7}	55
0	3.1×10^{-5}	5.8×10^{-7}	54
35	6.2×10^{-5}	2.0×10^{-6}	31
50	8.3×10^{-5}	3.3×10^{-6}	26
70	1.2×10^{-4}	4.8×10^{-6}	25

D：扩散系数　d：粒子直径

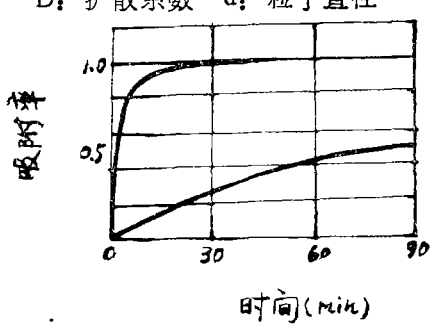

图3、碳分子筛对气体吸附速度

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

二、工艺流程

1、制氧装置：连续制取氧气装置一般是由四个并连的吸附塔组成，见图4〔1〕。

整个装置由四个并联的吸附塔床组成，其中Ⅰ，Ⅲ塔，Ⅱ，Ⅳ塔以双塔型式分别以塔上部出口与邻塔下部进口连接，交替操作。

制取氧气的浓度为90～95%，约5%的氩气残留在产品气中。

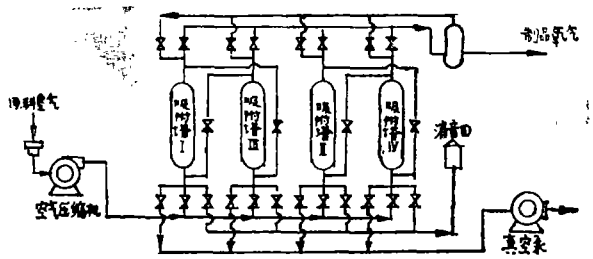

图4、氧气自动浓缩工艺流程图

2、制氮装置：氮气自动浓缩装置通常由2个吸附塔组成，根据吸附塔的再生方式有常压（大气压）和真空再生方式之分。图5为常压再生方式工艺流程图〔1〕，图6为真空再生方式流程图〔1〕。

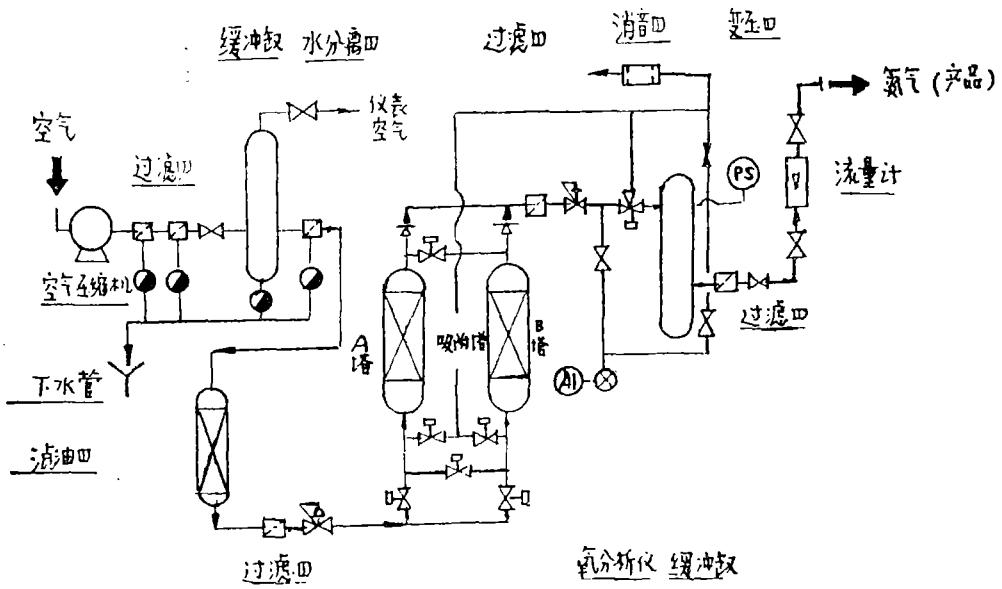

图5、 氮气自动浓缩装置工艺流程图（常压再生方式）

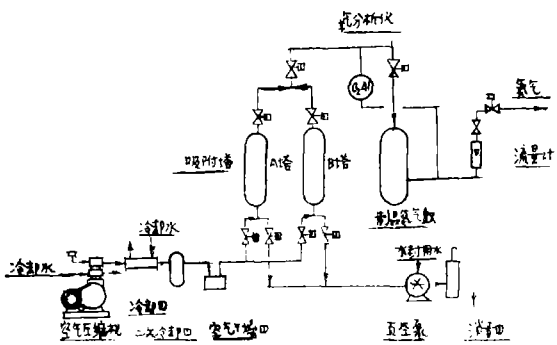

图6氮气自动浓缩装置工艺流程图（真空再生法）

常压再生方式：原料气空气经压缩机加压至5～9.5kg／cm²向吸附塔供气，此时两塔中，一塔进行吸附行程时，另一塔则处于脱吸行程。每一周期时间为1～2分钟。吸附行程的初期，两吸附塔间连接进行1.5～4秒的均压行程，籍以回收塔内残留的氮气，此时的压力变化情况如图7所示〔1〕。断续制得的氮气送入缓冲缸贮存、调压后供给用户。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

氟致冷剂—12的深度干燥

庄礼信

广东肇庆地区化工厂

本文叙述了在生产氟致冷剂—12（下称F_{12}）流程中，增加分子筛吸附装置后，使产品中的水份含量从50PPM以上降至5PPM左右，达到比较先进的水平。

一、前言

溶解于F_{12}中的水在低温下析出而结冰，堵塞膨胀阀的通道或节流管，影响制冷的正常运行。封闭式压缩机中的电动机线圈同F_{12}及滑润油是直接接触的，要求致冷剂应有很好的绝缘性能。而水的存在又会发生水解作用而生成酸性物质，对金属产生锈蚀作用。

F_{12}中的水份主要来自流程中的净化工

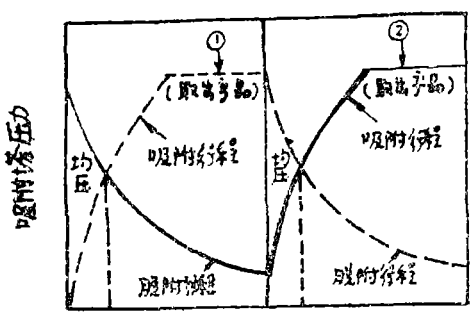

图7　吸附塔内的压力变化

真空再生方式：吸附行程终了后，当塔内减压至大气压后，用真空泵在60～300 Torr进行排气。

常压再生方式适用于小、中容量装置，真空再生方式适用于大容量装置。前者氮气浓度分别为95～99%和99～99.9%（氩气约含1.2%）

据国外资料介绍，为了除去产品中微量氧，加入氢气后，将它通过充填着一种贵重金属触媒床层的反应塔，使氧转化为水，然后在吸附塔中脱湿除去，从而可得到氧含量仅为0.1PPM的高纯度氮气。

三、展望

用PSA法从空气中分离氧气和氮气，是一项引人关注的新技术。在欧美和日本因其节能而为用户欢迎。这种技术的心脏是吸附剂，采用优质而价廉的吸附剂对降低生产成本有实际意义。当前我国在PSA工艺装置的开发、高效吸附剂的研制及生产等方面，已经取得了可喜的成绩，相信在工业上的推广应用，也为期不远了。

参考文献

〔1〕西田启一《别册化学工业》（日）Vol28, No.15　P388—393（1984）

〔2〕田丸猛等《别册化学工业》（日）Vol28.No.14　P180—140（1984）

〔3〕《化工部上海化工研究院科研报告论文选》（1983）

〔4〕林胜已《科学与工业》（日）57（7）254～262（1983）

〔5〕《科学与工业》（日）36（4）127　（1983）

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.ne