碳分子筛空分富氮的机理

上海化学工业研究所　刘成银

一、碳分子筛空分富集氮的的机理

1. 吸附剂的分离作用——吸附和脱附

近年来，在化工气体分离技术的发展过程中，吸附分离技术占有重要地位。从脱除少量杂质的小型净化操作发展为大规模的分离过程。此种分离方法的特点是分离效果好，产品纯度高，特别是使用了分子筛吸附剂以后，吸附分离的应用范围日益扩大。

图1表示吸附和脱附的基本原理。当气相和固相组成一个吸附体系时，因相界面与相内部组成不同，相界面处的成分产生了积蓄，这种现象称为吸附。被固相吸附的原子或分子返回气相称为解吸或脱附。在气相和固相的界面处，被吸附的物质称为吸附质，而吸附相称为吸附剂。

在分子筛吸附剂表面，由于具有多晶面和缺陷面等活性中心，与被吸附的气体分子接触时，气体分子就在吸附剂表面上浓缩，这就是吸附。由于吸附质与吸附剂之间吸附力的不同，吸附通常分为物理吸附和化学吸附两类。物理吸附是由于分子间的弥散作用及静电作用等引起的，而化学吸附则是由于化学键作用引起的，它们之间的主要区别如表1。

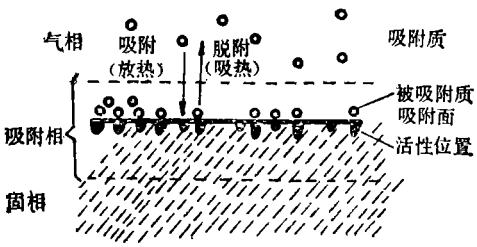

图1　吸附的基本原理

表1　物理吸附和化学吸附的区别

吸附种类	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	较弱	较强
吸附厚度	多层	单层
吸附条件	低温	较高温
典型例子	惰性气体的吸附	氨在过渡金属上的吸附
电子状态	变化小	吸附分子与吸附剂表面有明显转移
作用力	范得瓦力	化学键
键能(kcal/mol)	5	10～150

吸附过程是放热效应，宜在低温下进行。当温度和吸附质浓度一定时，固体表面活性中心被一定量的吸附质占据，吸附达到平衡，此时吸附剂需再生，即脱附。脱附过程是吸热效应，宜在高温下进行。通常吸附剂再生有以下四种方法：

（1）温度转换再生　加热吸附剂使其脱附，然后降温冷却，恢复活性，重新进行吸附。

（2）压力转换再生　即变压吸附法（简称P.S.A法），降低压力，使吸附剂脱附再生，碳分子筛空分富氮即属此法再生。

（3）冲洗解吸再生　吸附并将产品气

尖部位有较高的硬度和碳化物颗粒的均匀性。温度过高或保温时间过长，锉刀齿尖硬度降低，齿尖部位碳化物颗粒也将减少。

（7）最终热处理后，要适当进行喷砂（细砂）处理，使齿尖进一步强化。

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

的15～20%与吸附气体反向引入解吸塔，进行冲洗再生。碳分子筛空分富氮常压再生即用此法。

（4）置换再生　用大量吸附能力与吸附剂相当的冲洗剂，把吸附质从吸附剂上置换下来。此法用于液体吸附分离过程的再生。

吸附剂经过反复使用和再生之后，便产生劣化现象，吸附容量出现下降趋势，其原因主要有：①吸附剂表面被碳、聚合物、化合物等覆盖。②采用温度转换再生时，吸附剂易产生半熔融，使部分微孔消失。③由于化学反应，使吸附剂细孔的结晶受到破坏。

2. 碳分子筛孔的结构

图2为碳分子筛的孔道示意图。在结构内部有起输送作用的大孔和由这些大孔分支出来的微孔。大孔将吸附质（如氧分子）由外表面输送到内表面，（这种孔称为"扩散孔"）吸附质最后到达微孔，产生分离作用。按照国际上分类，根据吸附孔宽度和作用的不同，可分为大孔、过渡孔、微孔和超微孔。孔的大小与吸附机理之间的关系如图3。

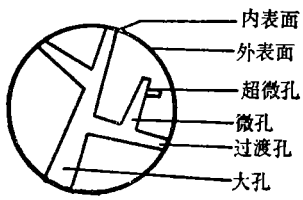

图2　碳分子筛孔结构示意图

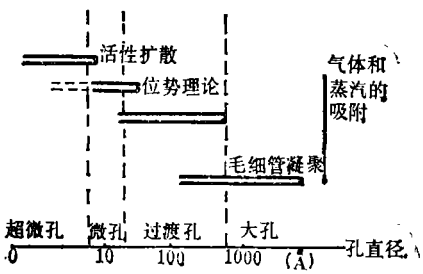

图3　微孔大小和吸附机理的关系

提供吸附质进入和扩散用的为"大孔"，其直径>500Å；产生吸附作用的为"过渡孔"，直径介于500～20Å；起吸附分离作用的为"微孔"；孔径20～8Å；孔径<8Å为"超微孔"，碳分子筛中微晶碳素体形成的孔即属于此种孔结构。图3还表示吸附剂孔的大小不同，吸附分离过程的机理也不一样。

碳分子筛孔的结构模型，分为有序堆积结构和无序堆积结构两大类，碳分子筛属于无序碳素结构。石墨有序层状结构和碳分子筛无序乱层结构见图4。

图5所示碳分子筛为平板形吸附"孔窗"，沸石5Å分子筛为墨水瓶颈吸附"孔窗"。两种吸附剂的微孔直径相差不大，但由于它们的"孔窗"形状不同，对某些吸附质的吸附能力也不一样。碳分子筛能够吸附六角环状的苯分子，而沸石5Å分子筛则不能吸附。

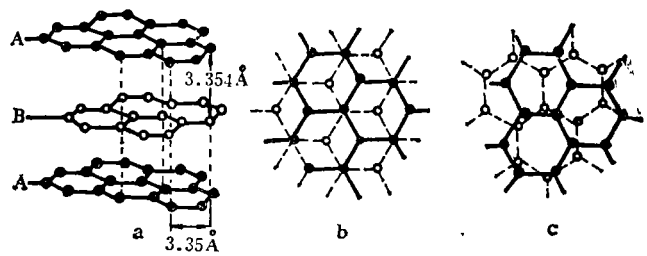

图4　石墨的层状结构和碳分子筛的乱层结构

a）层状结构单元晶胞，b）层状结构面网，c）乱层结构面网

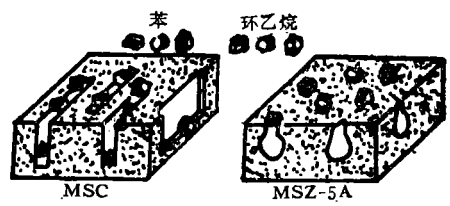

图5　MSC和MSZ-5A微孔形状的模型

二、碳分子筛的吸附性质

1. 密度

（1）填充密度（r）　又称体积密度，用单位体积内填充的吸附剂量表示。

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

（2）表观密度（P_s） 表示单位体积吸附剂颗粒本身的重量。

（3）真空密度（P_t） 表示扣除细孔体积的单位体积吸附剂的重量。

（4）孔隙率（εP）及空隙率（ε） 用以上密度值分别按下式计算：

$$\varepsilon P = \frac{P_t - P_s}{P_t}; \quad \varepsilon = \frac{P_s - r}{P_s}$$

2. 比表面积

对于碳分子筛，用二氧化碳为吸附质，测定吸附等温线，再用 Dubinin-Polanyi 方程式进行计算，方程式为：

$$\log V = \log V_0 - \frac{BT^2}{\beta}\left(\log\frac{P_0}{P}\right)^2$$

式中，V——在吸附压力为P时的吸附量（mg/ml）；

V_0——单分子层的吸附量（即在压力P_0时的吸附量）mg/ml；

β——吸附质的亲和力系数；

B——常数；

T——吸附温度（绝对温度）。

3. 孔径分布和细孔容积

如果微孔形状是圆筒形的，比表面积可按下式计算，再进一步计算孔径分布。

$$\gamma = 2V_p/S$$

式中，γ——平均细孔半径（Å）

V_p——比孔容

S——比表面积（m^2/g）

碳分子筛及其它吸附剂的有关性质列于表2中。

表2 碳分子筛与其它吸附剂的性质

性质	MSC	沸石分子筛	活性炭		硅胶	铝胶	活性白土	
			粒状	粉状			粒状	粉状
真实密度(g/ml)	1.9～2.1	2.0～2.5	2.0～2.2	1.9～2.2	2.2～2.3	3.0～3.3	2.4～2.6	2.4～2.6
颗粒密度(g/ml)	0.9～1.1	0.92～1.3	0.6～1.0		0.8～1.3	0.9～1.9	0.8～1.2	
填充密度(g/ml)	0.55～0.65	0.6～0.75	0.35～0.6	0.15～0.6	0.5～0.85	0.5～1.0	0.45～0.55	0.3～0.5
空隙率	0.35～0.42	0.3～0.4	0.33～0.45	0.45～0.75	0.4～0.45	0.4～0.45	0.4～0.45	0.4～0.7
细孔容积(ml/g)	0.5～0.6	0.4～0.6	0.5～1.1	0.5～1.4	0.3～0.8	0.3～0.8	0.6～0.8	0.6～0.8
表面积(m^2/g)	450～550	400～750	700～1500	700～1600	200～600	150～350	100～250	100～250
平均孔径(Å)	5	—	12～40	15～40	20～120	40～150	80～180	80～180

沸石分子筛对极性分子和不饱和键结合分子有优良的选择吸附性。碳分子筛对非极性分子和饱和键结合分子有强的选择吸附性。这两种体系的吸附剂选择吸附原理如图6所示。

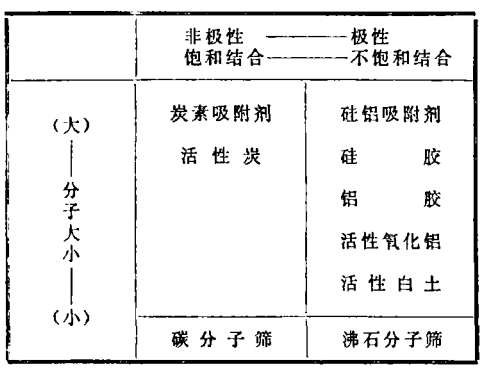

图6 由选择性差异看各种吸附剂的位置

碳分子筛和其他吸附剂对极性分子水和

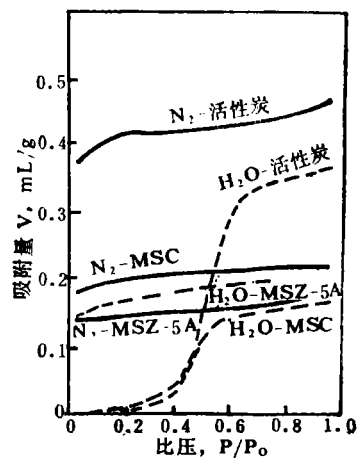

图7 水和氮气的吸附等温线

——N_2，-195℃ ……H_2O，25℃

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

非极性分子氮的吸附等温线如图7，由图7看出，碳分子筛对非极性分子氮有良好的吸附性。沸石体系5 Å分子筛对极性分子水比碳分子筛有更好的吸附性，因而沸石分子筛难于在水溶液中分离杂质。碳分子筛可以用于在水溶液中进行精制、回收、分离等。

对不饱和键结合的分子所具有的选择吸附性，如乙烯和乙烷的吸附等温线示于图8。

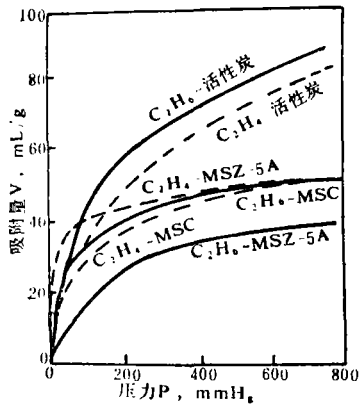

图8　乙烷和乙烯单组分的平衡吸附(25℃)
——乙烷　……乙烯

三、碳分子筛分离氧氮的基本原理

吸附质能够进入碳分子筛微孔，是基于吸附质分子的扩散速度不同。氧分子直径比氮分子小，氧分子的扩散速度比氮分子快，在短时间内被碳分子筛吸附，达到富集氮的目的。

碳分子筛的吸附原理是利用氧和氮的扩散速度差，而5 Å沸石分子筛的吸附原理则是利用氧和氮的平衡吸附量差。用变压吸附法分离氧和氮的机理不同，吸附的主要成分相反，即碳分子筛优先吸附氧，在气相中直接获得大于2kgf/cm²（表）的氮气；而沸石5 Å分子筛优先吸附氮，在气相中直接获得的是氧气，氮气需要经过真空泵解吸才能获得。

空分富氮采用的变压吸附装置（P.S.A.法），受碳分子筛性能的影响较大，活性炭孔径不均匀，不具备分子筛的性质，碳分子筛的微孔均匀，具有良好的选择吸附性能。

图9为碳分子筛分离空气中氧和氮的缝隙扩散和吸附过程示意图。

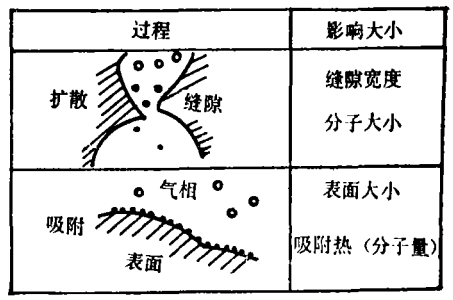

图9　缝隙扩散和吸附过程示意图

图9上半部为缝隙扩散的物理过程。由于碳分子筛的缝隙直径约近于气体分子的动力学直径，加上碳分子筛的缝隙壁和气体分子之间的作用力，气体分子通过碳分子筛缝隙的速度取决于碳分子筛微孔缝隙的宽度，空气中氧分子的动力学直径较小，比较容易通过碳分子筛微孔的缝隙。

图9下半部表示氧分子扩散进入碳分子筛空腔后，被吸附在碳分子筛缝隙下的空腔中，结果在短时间内氧分子被大量吸附，从而在气相中富集了氮。

为进一步了解氧和氮的性质，表3收集了有关物理化学性质：

理论上碳分子筛分离空气中的氧和氮是由于它们的扩散速度不同，实际上氧和氮在碳分子上的吸附速率进一步证明了上述论点。图10为30℃氧和氮在碳分子筛上的吸附等温线，两种分子的吸附等温线相似，平衡吸附量相差不大，不能说明碳分子筛对氧和氮的分离作用，然而由碳分子筛对氧和氮的吸附速率（图11），则能很好地说明这一点，例如，数分钟后，氧的吸附量可达到平

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

表3　氮和氧的物理化学性质

性　　质		氧	氮
族		六	五
原子序数		8	7
电子层分布		$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^3$
原子量		16.00	14.01
分子形式		共价型双原子分子	
分子量		32.00	18.02
共价半径(Å)		0.74	0.74
沸点(℃)		-182.96	-195.8
偶极矩		0	0
四极矩($l \times 10^{-6}$esu)*		<0.09	0.27
范得瓦常数	$a \times 10^{-4}$(atm·cm³/mol)	136	135
	b(cm³)	31.9	39.6
汽化热(kcal/mol)		2.06	1.86
有效气体分子运动论直径**	$d_{273°k}$(Å)	3.6	3.8
	d_0(Å)	3.5	3.7
临界直径**(Å)		2.8	3.0
在空气中含量(%)		20.99	78.00

* 5Å沸石分子筛优先吸附氮的主要依据

** 碳分子筛优先吸附氧的主要依据

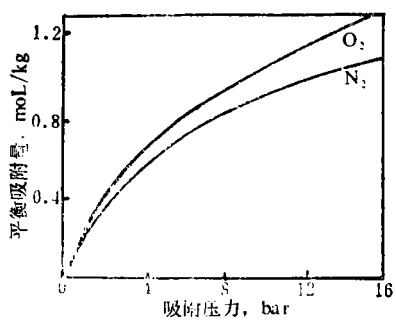

图10　碳分子筛对氧氮的平衡吸附

衡吸附量的80%以上，而氮的吸附量小于平衡吸附量的5%，氧的扩散速率比氮快数十倍。按此结果，碳分子筛的空分富氮工艺，以短时间切换的方法，能在碳分子筛微孔中吸附大量的氧，在气相中富集了氮，从而达到氧氮分离的目的。

为了使碳分子筛能够具有好的分离效

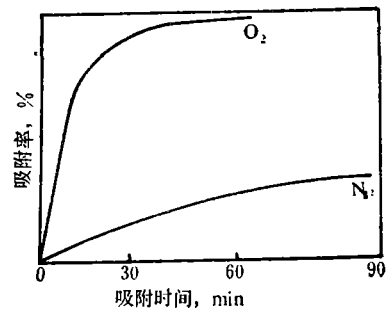

图11　碳分子筛对氧氮的吸附率

果，在制备碳分子筛时，其缝隙宽度应控制在2～6Å，最适合的宽度是3Å左右，所以，一般对碳分子筛要求其平均孔径3Å左右，其孔径的分布范围应尽可能小，也就是说绝大部分孔径应尽可能接近3Å。这样氧能被碳分子筛大量吸附，在气相中获得95～99.9%的氮气。碳分子筛的这种分离作用，也可叫做“瓶装效应”，其示意图如图12。

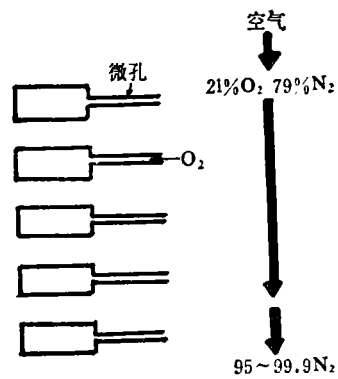

图12　吸附原理的“瓶装效应”模型

四、碳分子筛空分富氮的工艺流程

碳分子筛空分富氮工艺流程，是在常温下采用变压吸附法（简称P.S.A法），叫做非加热再生法，由吸附和减压再生工序所组成。实现P.S.A.法，选择吸附——解吸压力值与碳分子筛吸附等温线的形状有关。在图13上，碳分子筛A在吸附压力③时比碳分

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

子筛B有较高的有效吸附量$\Delta x A_1$，碳分子筛B在较高吸附压力①时有高的吸附量$\Delta x B_2$，上述两种状态用于空分富氮都可获得高的氮气产量。在P．S．A．过程中，当吸附压力与解吸再生压力差很小时，就需要一定量的产品气用作逆流冲洗以利于再生。理想的吸附——解吸再生曲线如图14所示。它是在常温下使空气流过碳分子筛，进行吸附并达到饱和，然后用产品氮逆流冲洗，使碳分子筛解吸，反复进行此操作就得到如图14所示的吸附——解吸曲线。

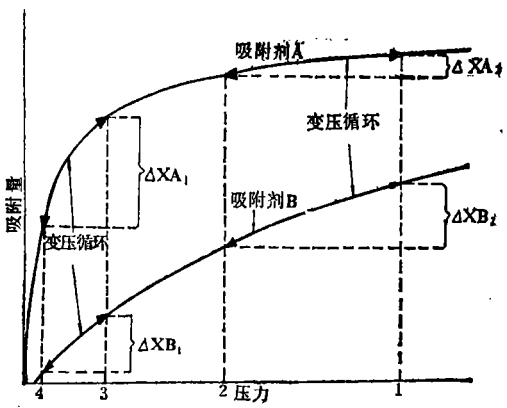

图13　碳分子筛吸附剂A和B的吸附量——压力等温线

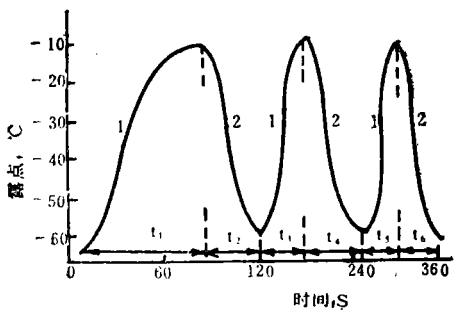

图14　吸附——解吸曲线

用于逆流冲洗再生消耗的产品气量用下

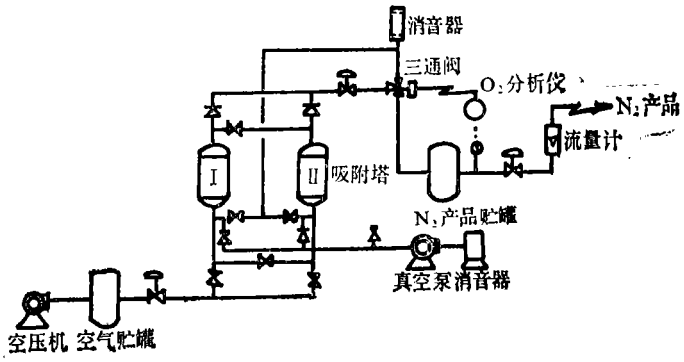

图15　真空再生空分富氮流程示意图

式计算：$R = V\left(\frac{P_L}{P_H}\right)$

式中，R——逆流冲洗用产品气量（Nm^3/h）

V——入口气的流量（Nm^3/h）

P_L——再生时的压力（kgf/cm^2）

P_H——吸附时的压力（kgf/cm^2）

碳分子筛的空分富氮工艺，根据吸附和减压工序之间的压力差，或富氮装置的规模大小不同，P．S．A．法又分为常压再生和真空再生两种流程。当需用大气量富氮装置或吸附——解吸之间的压差很小时，必须采用真空再生流程，见图15。流程中空分富氮的过程分为吸附、均压、再生、充压等四个步骤，其周期约2 min。空气进入塔Ⅰ，通过碳分子筛吸附氧气浓缩氮气，产气一段时间后，塔Ⅰ停止充压吸附和产气，转为塔Ⅱ充压吸附和产气。此时，塔Ⅰ进行脱附再生。在转入塔Ⅱ进行充压吸附产气时，先由塔Ⅰ将其一部分气体快速流入塔Ⅱ，使两个塔的压力相等，这一过程称为“均压”，如此循环进行吸附和再生，就可制得95～99.9%的富氮产品气。

当吸附——解吸之间的压差大时，可采用常压再生流程，如图16。碳分子筛的常压再生流程，选用的吸附压力为5～9.5kgf/cm^2（表压），吸附装置仍由二塔组成，空分富氮的过程与真空再生流程基本相同。P．S．A．法选用何种流程也与碳分子筛吸附等

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

热处理炉控温系统新技术

成都新都机械厂　杨睦清

目前我国热处理用的电炉控温系统，较普遍地存在着控温精度低（约±6℃）、易发生超温（跑温）等问题。为解决这方面的问题，我们在分析国内情况的基础上，与兄弟单位联合研究了控温系统新技术，已取得明显的成效。

一、新旧控温系统对比

1. 旧控温系统

常用的旧控温系统只采用一组回路（如图1）。温度控制系利用记录仪对交流接触器进行控制，其制温精度约±6℃，温度记录指示也用记录仪（见图2）。一旦温度控制回路某一环节出现问题，就可能出现超温，因而“跑温”的几率高。

2. 新控温系统

新控温系统采用两组回路，或称为“双控”（如图3）。温度控制利用控温仪对交流接触器或可控硅进行控制，其控温精度可达±1℃（见图4）。控温仪本身至少具有PID调节性能，并可带高线性度的过零触发器或

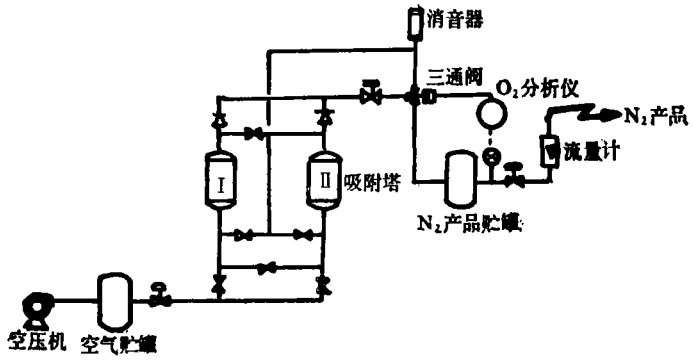

图16　常压再生空分富氮流程示意图

表4　碳分子筛空分富氮常压再生流程与真空再生流程的比较

碳分子筛富氮流程	常压再生	真空再生
1.装置结构	简单	复杂
2.装置可靠性	高	稍低
3.维修费用	少	多
4.原料气影响	少	大，要冷却
5.影响碳分子筛寿命		
（i）塔内压力	均压时间长：4 s	均压时间短：2～3 s
（ii）塔内振动	严格防止	严格防止
6.装置规模大小	中、小产气量	大产气量

温线的形状有关，近似于直线形的压力-吸附等温线，选用常压再生流程很好，相反，宜选用真空再生流程。两种流程所具有的特点如表4。

由表4看出，常压再生流程比真空再生流程具有装置结构简单、可靠性高、维修费用低、原料气影响小的特点，是用于碳分子筛空分富氮的主要流程。此外，碳分子筛的空分富氮工艺流程中，原料气要经过预先冷却干燥，除油除尘等净化操作也是不可少的。

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