变压吸附制氮技术

王永灵,黄艳丽,唐起祥
(黑龙江齐化化工有限责任公司聚氯乙烯厂, 黑龙江 齐齐哈尔 161033)

摘 要:介绍了变压吸附制氮原理及其工业生产过程,推荐使用炭分子筛吸附工艺。

关键词:吸附;变压吸附;制氮

1 变压吸附制氮原理

1.1 吸附

吸附是指在一定条件下,一种物质的分子、原子或离子能自动地附着在某固体表面上的现象,或者某物质在界面层中浓度能自动发生变化的现象,具有吸附作用的物质称为吸附剂,被吸附的物质称为吸附质。根据吸附过程的作用力不同,区分为物理吸附和化学吸附。在实际生产过程中,根据操作循环的方法不同,一般分为变温吸附、变压吸附、溶剂置换、色谱分离、循环吸附分离。

1.2 变压吸附(PSA)

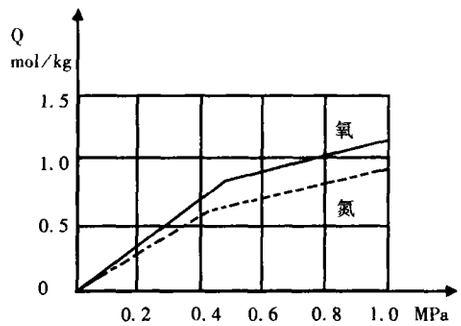
变压吸附是吸附分离中用于分离混合气体,提取某一气体组分的高科技技术,是指在系统温度维持不变的情况下,升高或降低系统的压力来不断地改变吸附剂的吸附量,主要体现在较高压力下进行吸附,在较低压力下(常压或真空)使吸附的组分解吸出来,得到气体产物通过循环操作来满足生产需求。

1.3 变压吸附制氮原理

氮气是一种惰性气体,在化工生产中常用来做保护气体。传统的氮气制取方法是深冷法。近年来由于分子筛的制备和变压吸附技术的发展,使中小型制氮装置因投资少,操作运行费用低而得到普遍发展,变压吸附制氮由于采用的吸附剂不同,有 2 种不同分离工艺。一种是沸石分子筛(ZMS)吸附工艺,另一种是炭分子筛(CMS)吸附工艺。

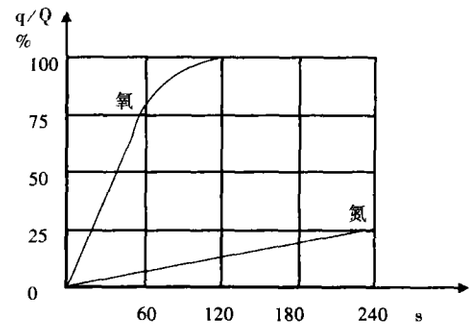
ZMS 制氮工艺中,由于沸石分子筛表面静电场与氮分子的四极作用,对氮吸附强,而对氧组分则吸附弱,当压缩空气经过预处理后,进入吸附塔,氮首先被吸附,氧则排出塔外,当塔中氮气浓度达到要求后,通过放压和抽真空的方法将其解吸出来,供生产应用。此种方法吸附压力一般保持在 0.3 MPa 左右,氮气是在吸附相中获得压力比较低,使用时需二次提压,而且压缩空气预处理比较复杂,投资和运行费用较高,故很少采用。

CMS 制氮工艺中,是利用氮和氧的分子直径不同及在吸附过程中向炭分子筛微孔扩散速度不同来实现氧氮分离的,属于速度分离型,在平衡状态下,氧和氮的平衡吸附常数接近吸附量相差无几,只随压力的升高而略有差异(如图 1 所示),但在常温下的扩散系统却相差 2 ~ 3 倍,在接近分子大小的微孔控制在 0.3 ~ 0.4 nm 时,由于扩散速度不同,使氧氮的吸附量相差很大,因而实现气体分离,如图 2 所示。在吸附后 60 s 左右时,氧吸附量就达到 80 %,而氮吸附量只有 5 %,随着进间的推移,氧吸附量



Q—平衡吸附量(Q = X/M);M—吸附剂质量;
X—某气体吸附平衡吸附量 mol

图 1 氧氮吸附等温平衡线



Q—平衡吸附量;q—瞬时吸附量

图 2 氧氮动力学吸附曲线

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在120 s 左右逐渐趋于饱和，氮吸附量逐渐升高，此时氮分子开始进入炭分子筛微孔中把氧分子陆续置换出来，这是由于氮分子具有较高的分压和浓度所致，因此，在 CMS 制氮的变压吸附工艺中，吸附时间要控制在 60 s 左右，炭分子筛在吸附氧分子的同时，也在吸附 CO_2 和 H_2O，氮气直接从吸附塔床层流出供生产使用，氧和氮分离时，压力一般控制在 0.8 MPa 左右，此时吸附最经济，降低压力吸附量降低，分子筛利用率低，而提高压力吸附量增加又有限，耗损机械能，解吸时有常压和抽真空 2 种形式，吸附塔采用 2 台，1 台吸附、1 台解吸交替运行。

2 工艺流程简述

我公司新建变压吸附制氮装置，设计产气量 640 m^3/h，体积分数 99.5 %。从压缩机来的 0.8 MPa 压缩空气经冷冻脱水后，进入空气缓冲罐，经过吸附塔进行吸附分离后，氮气进入氮气贮罐供生产应用。图 3 为制氮单元操作工艺流程。本公司采用炭分子筛为吸附剂的常压解吸吸附工艺，制氮工艺顺序如表 1、2，每个塔在 1 次循环中都要完成 5 个步骤。

表 1 常压解吸炭分子筛工艺顺序表

塔名	1	2	3	4	5	6
A	均压升	吸附	吸附	均压降	解吸	反吹
B	均压降	解吸	反吹	均压升		吸附

表 2 过程与电磁阀开关顺序表

阀序	60 s A 吸附 B (反吹、解吸)	2 s A→B 均压	60 s B 吸附 A (反吹、解吸)	2 s B→A 均压
1	关	开	关	关(反向通)
2	关	关(反向通)	关	开
3	关	关	开	关
4	开	关	关	关
5	开	关	关	关
6	关	关	开	关

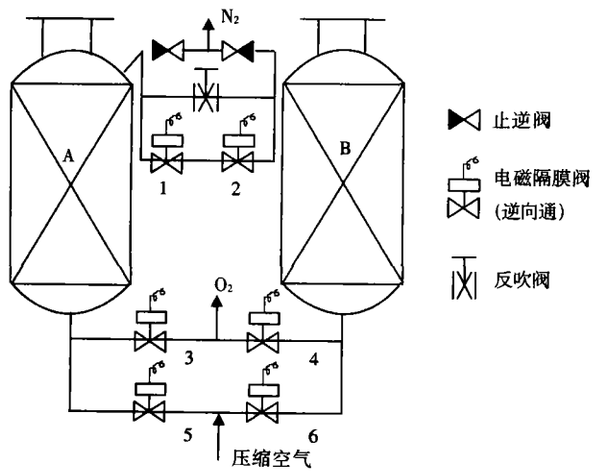


图 3 制氮单元操作工艺流程示意图

2.1 A 塔均压升

变压吸附常压解吸过程如图 4 所示。

A 吸附塔再生后处于最低压力 P_1 为常压，此时塔内氧吸留量为 Q_1(A 点)，均压开始，B 塔往 A 塔均压阀 2 打开，阀 1、3、4、5、6 关闭(此电磁阀为单向阀逆向通)B 塔压力下降，A 塔压力上升至 P_2 时间为 2 s，此时，A 塔内氧吸留量 Q_1 不变，过程为 A 点→B 点。

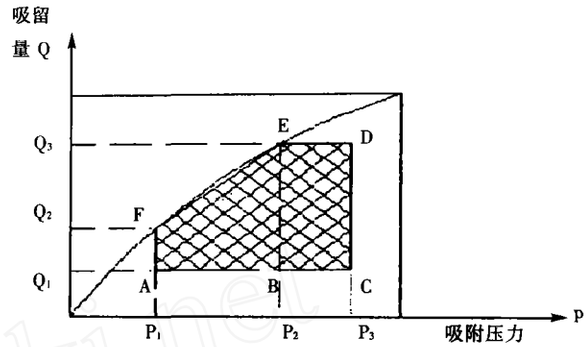


图 4 变压吸附常压解吸过程图

2.2 A 塔吸附

均压完毕后，2 阀关闭，4、5 阀打开，3、6 阀关闭，原料气不断进入 A 吸附塔，压力升至吸附压力 P_3(C 点)，吸附塔内氧组分的吸留量逐渐增加，当达到设计的吸留量 Q_3 时(D 点)停止进入压缩空气，吸附终止，时间为 60 s，过程为 B 点→C 点→D 点，此时，吸附塔内吸附柱上部仍保留一部分未吸附氧组分的分子筛，在 A 塔吸附过程中，B 塔进行解吸反吹。

2.3 A 塔均压降

A 吸附完毕，4、5 阀关闭，1 阀打开往 B 塔均压，这时 A 塔流出的气体仍是合格的氮气，随着压力下降，塔内氧组分开始解吸，解吸出的氧又被吸附塔内吸附柱上部分未吸附的分子筛吸附，此时，塔内氧吸留量 Q_3 保持不变，过程为 D 点→E 点，当 A 塔内压力降至 P_2 时，均压完毕，时间为 2 s，这时 A 塔内吸附剂大约有 95 %(体积分数)被氧组分占用。

2.4 A 塔解吸

A 塔均压降后，B 塔吸附，A 塔进行解吸，3、6 阀打开，4、5 阀关，A 塔压力从 P_2 降至 P_1，塔内大部分氧吸留组分排出塔外，过程为 E 点→F 点，吸留量从 Q_3 降至 Q_2。

2.5 A 塔反吸

解吸后，A 塔内仍存有一部分氧吸留量，为使这部分氧吸留量尽可能地解吸出来，则利用 B 塔产出的氮气通过反吹阀进入 A 塔，提高 A 塔内氮的分压

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和浓度，使氧进一步解吸，经过一段时间反吹，A 塔内氧吸留量降至 Q_1(A 点)，过程为 F 点→A 点，再生结束，为下一个循环做准备。

在上述 5 个过程中，吸附解吸在理想状态下应是可逆过程，而在实际生产中，吸附达到某一平衡后进行解吸，仍有一部分吸附质残留在吸附剂中，此现象称之为吸附滞留现象，这时需要反吹，使其进一步解吸出来，反吹阀开度大小影响产品纯度和产量。

吸附是个十分复杂的过程，扩散是吸附的重要过程之一，扩散的驱动力来源于气体的分压与浓度。当我们把分子筛装填在固定的吸附塔内，形成一个柱状吸附柱，压缩气体以一定的流速通过吸附柱时，塔内不同位置上的吸附质的浓度是随时间的变化而变化，如图 5 所示。

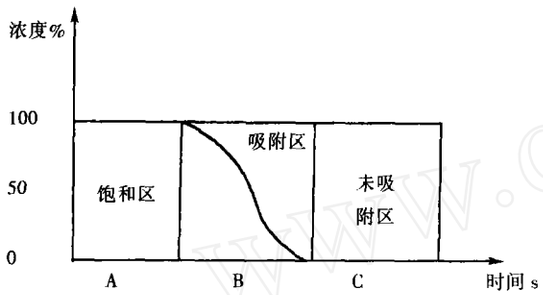


图 5　吸附质浓度的变化情况

当塔底部分子筛吸附剂达到饱和后，吸附区逐渐上升，饱和区增大，未吸附区缩小，当吸附区到达吸附塔出口时，流出塔外吸附质浓度开始上升，即流出塔外的氮气中氧含量开始增加，我们把此时吸附区所处的位置称之为穿透点，在吸附区中有条 S 形曲线，我们称之为“吸附前沿”，此曲线代表吸附区与未吸附区之间存在的界线，象两军对垒的前沿阵地，它的高低决定了吸附分离所能得到的极限纯度，是工程过程控制中的重要参数，其实在实际生产中，我们为取得高纯度氮气，通常采用催化加氢脱氧方法或采用铜反应床再生脱氧方法。

3　运行分析

我公司采用的变压吸附制氮装置从 2001 年 4 月正式投入使用后，运行至今未发生大的故障，产气量、产气纯度均达到设计要求，为聚氯乙烯安全生产提供了可靠的保证，此装置的特点及运行情况如下。

3.1　使用优点

(1)此装置比深冷分离产气快，操作简单，趋于自动化。

(2)深冷制氮能耗一般为 0.7～0.8 kW/m³，而变压吸附分离制氮能耗 0.3～0.5 kW/m³，大大降低了生产成本。

(3)此装置在运行时便于维护，提高了安全生产系数。

3.2　易发生的故障

(1)电磁隔膜阀的阀片由于频繁开关，不断切换，每年开关需几万次到几十万次，阀片经常损坏，系统故障 90 % 系阀门关不严或打不开所致，影响产气。

(2)程序控制的仪表系统，有时出现程序功能紊乱，主要体现对电磁阀开关的顺序或时间发生变化，需定期校检。

(3)吸附剂要定期检查添加，吸附塔在运行过程中，塔内压力周期性波动，气体在极短时间内排出或进入吸附塔，吸附剂受气流的冲击，易破碎磨损，吹出塔外，应定期检查塔内吸附剂高度。

(4)吸附塔的耐压、设计及疲劳，塔内气流分布器的构造都将直接影响吸附效率。

参考文献

1　王荣．变压吸附制氮原理与操作讲义．北京：核工业部华清公司，2001
2　冯孝庭．吸附分离技术．北京：化学工业出版社，2000.32
3　陕文峰．吸附分离．北京：化学工业出版社，1997.10，32，52

收稿日期：2002－10－23

(上接第 22 页)氯化反应系统设计的传热面积比理论所需要的传热面积大得多，说明改进的换热设计能够适应复杂的，较难控制的强放热的催化合成氯化反应。

表 1　技改前后各级产品分布表

	优级品率/%	一级品率/%	合格品率/%	次品率/%
技改前	2.872	47.376	40.632	9.12
技改后	6.581	71.145	17.557 6	4.716 4

从表 1、表 2 看出技改后氯化石蜡优级品率明显提高，产品色泽下降，质量变好，技改达到预期的目的，取得了完全的成功。

5　评述

作此改进之后，氯化石蜡质量明显提高。见表 1，表 2。

表 2　技改前后产品质量比较表

	色泽(平均)	密度/g·cm⁻³	粘度/mPa.s	加热减量/%
技改前	336.6#(铂—钴)	1.24	123.2	0.03
技改后	262.8#(铂—钴)	1.243	122.8	0.03

收稿日期：2002－12－12

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net