

变压吸附法分子筛富氧实验室试验总结 (进料—产品变压式三床流程)

陕西省化学肥料工业研究所化肥室

变压吸附法分子筛富氧工艺是最近十多年发展起来的一种新型制氧技术⁽¹⁻³⁾。从当前国内外的试验研究和生产实践来看,这种制氧过程与空分比较,具有工艺流程短、设备简单、材质要求低、投资费用少、操作简便、上马快等优点。将这种制氧技术应用于钢铁、石油、化工及医疗卫生等部门,对于促进我国国民经济的发展具有重要意义。当前国内小合成氨厂原料问题急需解决,而分子筛富氧可能为劣质煤和重油造气开辟一条新的途径。为了加速化肥生产,支援农业,积极开展分子筛富氧的试验研究是必要的。

我们从解决小合成氨厂劣质煤和重油富氧连续气化这一目标出发,在对国产5A型分子筛的富氧性能评价的基础上,初步限定富氧浓度在60%左右,着重对影响富氧产率和回收率的有关工艺条件进行了试验。经过一年来的研究实践,使我们对分子筛性能和变压吸附过程的工艺特性有了比较明确的认识,取得了一些比较优惠的工艺操作条件,为放大试验初步提供了设计依据。

一、变压吸附过程原理概述⁽¹⁻⁵⁾

吸附与解吸是构成吸附分离过程的两个基本环节。与变温吸附过程不同,变压法吸附分离空气,主要是基于分子筛在加压时对氮的吸附容量增大,减压时对氮的吸附容量减小这一特性,因而在整个变压吸附过程中吸附与解吸是在变更床层压力的状态下完成的。在变压吸附条件下,由于分子筛吸附剂的热传导系数通常很小,近于绝热过程,又因周期短,正可利用吸附热以供解吸之用,故可近似地看作是等温过程。这就为增加单位时间内的循环数,提高富氧产率提供了可能条件。

吸附分离过程是在分子筛吸附剂上进行的,因此,选择性能优良的分子筛是空气吸附分离工艺首先必须解决的问题。在等温条件下,吸附剂的吸附容量是被吸附组份分压的函数。而从吸附过程的工作状态来看,它是在一条等温线上进行的。用于变压吸附分离过程的分子筛吸附剂应具备以下条件:

(1)在所选定的吸附压力范围内,被吸附组份氮在该种分子筛上的吸附等温线,应当是线性或接近于线性关系⁽⁴⁾,

(2)对被吸附组份氮,具有较高的吸附容量和尽可能大的分离系数;

(3)吸附热小,机械强度高。

分子筛型号确定之后,流程装置和工艺操作条件就成为吸附分离过程的决定因素。现以空气分离为例,来剖析变压吸附过程的特征。

在加压吸附、常压解吸的所谓进料—产品变压式三床空气吸附分离过程中,随着空气不断从进口端进入吸附床内,由于5A分子筛对氮具有选择吸附能力,因而氮被优先吸附而存于吸附相中,氧则被富集于气相中。如果吸附床具有足够的高度,氧将被富集到比较高纯度。这时在吸附床的进口端附近将逐步建立起一个吸附平衡段,而在床的中上部则形成个吸附传质段,随着吸附压力的升高,一个传质吸附前沿逐步向床的出口端移动。这时床气相和吸附相之间,将在相应的操作压力和温度下建立动态平衡,而在两相内部都存在着度梯度。

在升压吸附过程完成之后,即由床的出口端放出产品气,使床层膨胀降压。原来的平衡被破坏,而在该膨胀压力下又建立新的平衡。随着膨胀过程的进行,当达到一定的膨胀压力时,氮的吸附前沿已接近床的出口端,但在氮还没有发生大量突破之前,获得产品气的顺膨胀过程即告完毕。与此同时,平衡段得到局部解吸再生。

为使吸附相内的被吸附组份进一步解吸,并避免对床层出口端的严重污染,改用逆流膨胀至常压。最后再用另一个床的部分顺降气冲洗床层分子筛,使其中氮的分压降至尽可能的程度,以完成吸附床的清洗和分子筛的再生过程。

由上述分析可以看出:吸附压力、顺降终压力、循环周期、清洗气用量等工艺条件,对吸附分离过程有影响。而这些因素又相互牵连。对于给定的分离对象而言,在吸附剂及工艺流程确定之后,考察各工艺条件对产品浓度、产品回收率及产率的影响是工艺试验研究主要任务。

二、国产5A分子筛富氧性能的评价

为了选择富氧性能比较好的吸附剂,我们对国内五种不同产地的5A分子筛进行了性能评价试验。

1. 不同5A分子筛的氮、氧吸附容量及分离系数

吸附容量是吸附剂的主要物理特征,我们根据连续流动法原理⁽⁶⁻⁹⁾,测定了加压下氮氧在各种5A分子筛上的吸附容量。评价试验装置如图1所示。

试验气源由钢瓶供给,原料气选用空气,清洗气用氧或氮气。吸附柱内径19毫米,长38厘米。试验用分子筛选取40~60目,预先活化后装柱,其装填量约80克左右。吸附柱系统空间包括分子筛颗粒之间的空隙和有关管路空间两部分:前者按汞置换法先测得分子筛颗粒观密度,然后即可算出⁽¹²⁾,后者实测求得。

现以氮的吸附容量测定为例,来说明试验过程。

在试验操作压力下,让空气连续通过吸附柱(由色谱仪取样分析以确定吸附平衡到否)。平衡后将吸附柱与系统切断,先排除系统管路中的残留空气,接着用氧气经旁路清洗。待系统管路清洗干净(由色谱仪检测)之后,让吸附柱放压,收集放出气体并记录。最后再用氧气将吸附柱及其管路死空间中的残留氮气清洗干净(由色谱仪检测)。记下室温、集气瓶压力及混合气总体积。

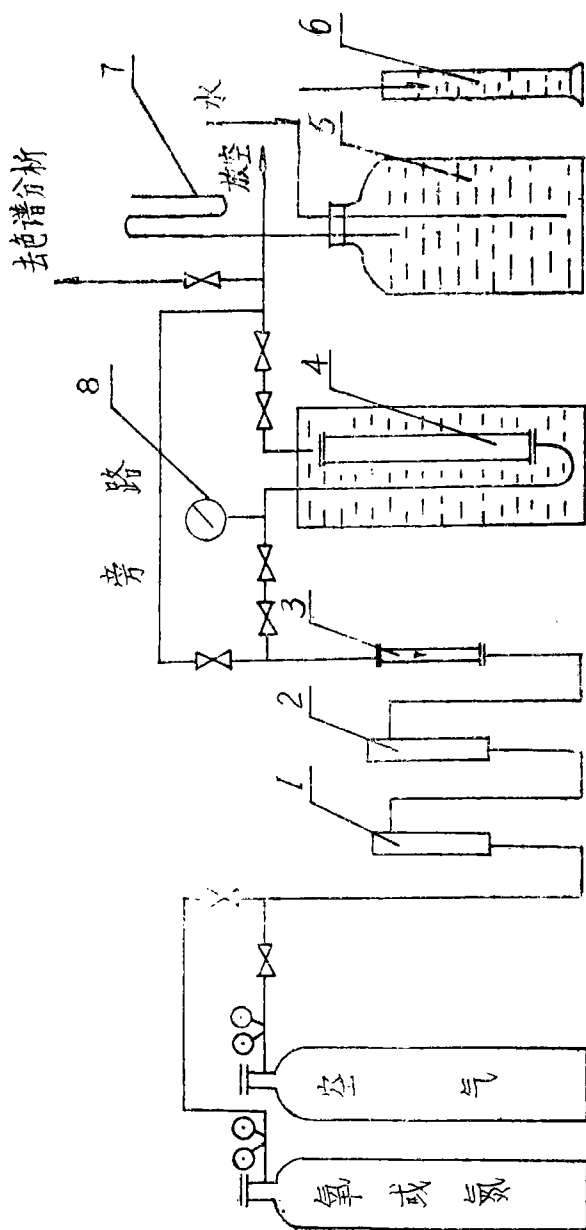


图1 测定分子筛吸附容量流程示意图

1—活性炭除油器；2—4 A 分子筛干燥器；3—转子流量计；4—吸附柱；
5—集气瓶；6—量筒；7—压力计；8—压力表

用铜—氨液吸收法测定混合气中的氧浓度,差减法计算氮含量,并校正钢瓶氧的空白值。氧吸附容量按同法测定,但需改用氮气作置换气。

测得的原始数据经温度和压力校正,换算成纯氮气(或纯氧气)的体积数,按下式计算分子筛的吸附容量:

$$g = [V_{混} - (V_{死} + V_{空})] / G \quad \text{毫升/克} \quad (1)$$

式中: $V_{混}$ ——混合气中的纯氮(或纯氧)的总体积(毫升)

$V_{死}$ ——操作压力下死空间的纯氮(或纯氧)总体积(毫升)

$V_{空}$ ——清洗气中纯氮(或纯氧)空白总体积(毫升)

G ——分子筛试样装填量(克)

并由各种 5 A 分子筛的氮(或氧)吸附容量按式(2)计算出它们的流动态平衡分离系数:

$$K = \frac{[N_2]_{\text{吸附相}}}{[O_2]_{\text{吸附相}}} \bigg/ \frac{[N_2]_{\text{气相}}}{[O_2]_{\text{气相}}} \quad (2)$$

式中: $[N_2]$ 和 $[O_2]$ 分别表示吸附相和气相中氮和氧的克分子分数。

试验及计算结果示于表 1、2、3 (表所列举的各种气体体积及其有关计算数据,皆指标准状态而言,下同)。

表1 25℃下氮和氧在不同产地 5 A 分子筛上的吸附容量

吸附压力 (公斤/厘米 ² ·绝对压力)	氮分压 (公斤/厘米 ²)	氮吸附容量(毫升/克)					氧分压 (公斤/厘米 ²)	氧吸附容量(毫升/克)				
		上海 5 A (II)	湘潭 5 A	南京 5 A	开封 汴 A	西安 5 A		上海 5 A (II)	湘潭 5 A	南京 5 A	开封 汴 A	西安 5 A
1.0	0.78	5.1	5.0	5.4	3.4	5.0	0.21	0.6	0.8	1.2	1.1	1.3
2.0	1.56	6.5	8.9	9.3	5.4	5.8	0.42	0.8	1.0	1.3	1.2	1.2
3.0	2.34	10.0	12.5	11.6	4.1	8.1	0.63	1.1	1.4	1.9	1.0	1.6
4.0	3.12	11.9	14.8	13.4	8.8	9.5	0.84	1.4	2.1	2.3	0.9	2.2
5.0	3.90	13.9	17.3	16.5	12.4	11.0	1.05	1.7	2.2	2.7	1.2	2.3
6.0	4.68	16.0	20.5	19.1	13.2	13.3	1.26	2.0	2.4	3.2	1.5	2.3
7.0	5.46	17.1	21.5	21.0	14.6	16.4	1.47	2.4	3.6	3.4	1.8	2.9

表2 不同吸附温度下, 氮和氧在上海5 A(I)分子筛上的吸附容量及分离系数

吸 附 压 力 (公斤/厘米 ² ·绝对压力)	20℃				35℃				分离系数(K)	
	压 分 氮 (公 斤/厘米 ²)	量 氮 附 容 (毫 升/克)	压 分 氧 (公 斤/厘米 ²)	量 氧 附 容 (毫 升/克)	压 分 氮 (公 斤/厘米 ²)	量 氮 附 容 (毫 升/克)	压 分 氧 (公 斤/厘米 ²)	量 氧 附 容 (毫 升/克)	20℃	35℃
	氮 (公 斤/厘米 ²)	氮 附 容 (毫 升/克)	氧 (公 斤/厘米 ²)	氧 附 容 (毫 升/克)	氮 (公 斤/厘米 ²)	氮 附 容 (毫 升/克)	氧 (公 斤/厘米 ²)	氧 附 容 (毫 升/克)		
1.0	0.78	6.1	0.21	0.6	0.78	4.6	0.21	0.8	2.7	1.5
2.0	1.56	11.9	0.42	1.4	1.56	7.8	0.42	0.9	2.3	2.3
3.0	2.34	15.9	0.63	1.9	2.34	12.2	0.63	1.6	2.3	2.1
4.0	3.12	19.7	0.84	2.7	3.12	15.5	0.84	2.0	2.0	2.1
5.0	3.90	21.9	1.05	3.0	3.90	17.5	1.05	2.4	2.0	2.0
6.0	4.68	25.3	1.26	3.2	4.68	19.3	1.26	2.7	1.9	1.9
7.0	5.46	27.5	1.47	3.6	5.46	20.4	1.47	3.5	2.0	1.6

表3 25℃下不同产地5 A型分子筛的氮、氧分离系数

吸 附 压 力 (公斤/厘米 ² ·绝对压力)	上 海	湘 潭	南 京	开 封	西 安
	5 A(II)	5 A	5 A	汴A	5 A
1.0	2.3	1.7	1.2	0.8	1.1
2.0	2.3	2.4	1.9	1.2	1.3
3.0	2.5	2.4	1.6	1.1	1.4
4.0	2.3	1.9	1.6	2.5	1.3
5.0	2.2	2.1	1.7	2.5	1.3
6.0	2.2	2.3	1.6	2.4	1.5
7.0	2.0	1.7	1.7	2.2	1.6

试验结果表明, 氮和氧在各种5 A分子筛上的吸附容量是随着它在气相中分压的升高而增大, 但上升幅度愈来愈小。描绘成等温线大多数为直线形, 个别为S形。各种5 A分子筛对氮的吸附等温线服从于Freudlich经验方程式, 与文献结论吻合⁽¹⁰⁾。

试验表明, 各种5 A分子筛对氮和氧都会发生共吸附作用, 这是由于多分子层吸附机理所致。各种5 A分子筛的流动态平衡分离系数K, 由于共吸附效应的差异, 则随着吸附压力的升高而表现出不同的变化规律。上海5 A(II)的K值都大于2, 在压力变化时, 波动范围不大。南京5 A分子筛的共吸附效应比较明显, 其K值都小于2。开封汴A则由于制造工艺与其他5 A不同, 仅在3~6公斤/厘米²(表压)的吸附压力下K大于2, 这可能存在着氮、氧竞争吸附的机理⁽⁹⁾。

上海5 A(I)在20℃及35℃下的氮、氧吸附容量, 随着温度的升高明显地减少, 它们

的K值也随着吸附压力的升高而下降。

2. 不同 5 A 分子筛的氮、氧色谱保留值及吸附热

采用冲洗色谱法,以氦作载气测定了氮和氧在各种 5 A 分子筛上的保留体积(色谱柱的死空间是用氦气测定的)。并从不同柱温下的保留体积计算吸附热⁽¹⁴⁾,保留体积按(3)式计算,吸附热按(5)式计算。

氮、氧色谱保留体积的计算:

$$V_g = \frac{t_{保} - t_{死}}{g} \cdot \frac{p_{出} - p_{水}}{p_{出}} \cdot \frac{3}{2} \left[\left(\frac{p_{进}}{p_{出}} \right)^2 - 1 \right] \cdot \frac{273}{T_{室}} \cdot F \quad (3)$$

式中: $t_{保}$ ——氮或氧在色谱柱上的保留时间(秒)

$t_{死}$ ——死时间(此处为氮在色谱柱中的透过时间)(秒)

g ——分子筛柱的装填量(克)

$p_{出}$ ——色谱柱出口压力(一般为常压,此处指临潼地区大气压)(毫米汞柱)

$p_{进}$ ——色谱柱进口压力(毫米汞柱)

$p_{水}$ ——室温时的饱和水蒸汽压力(毫米汞柱)

$T_{室}$ ——试验时的室温($^{\circ}K$)

F ——色谱柱出口载气流速(毫升/分)

V_g ——保留体积(毫升/克)

根据色谱理论,当色谱柱固定时,其保留体积 V_g 与吸附热 ΔH 之间存在着下述关系:

$$\ln V_g = -\Delta H/RT + \ln A \quad (4)$$

式中: T ——是与 V_g 相对应的温度($^{\circ}K$)

A ——与吸附热有关的函数

R ——理想气体常数(此处取 1.98 卡/度·克分子)

按照(4)式,以不同温度下的 $\ln V_g$ 值对 $1/T$ 作图,则得一直线,该直线的斜率为 $-\Delta H/R$,然后按(5)式求吸附热 $-\Delta H$ (卡/克分子):

$$-\Delta H = R \cdot S \quad (5)$$

式中: S ——作图得到的直线斜率值

试验及计算的结果列入表 4 及图 2 中。

图 2 表明,氮和氧在各种 5 A 分子筛的色谱保留体积随着色谱柱温度升高而明显地减小,且氮的下降率要比氧大得多。表 4 所列举的 V_g 值,相似于吸附容量,同样可以作为衡量分子筛吸附氮、氧能力的一种手段。

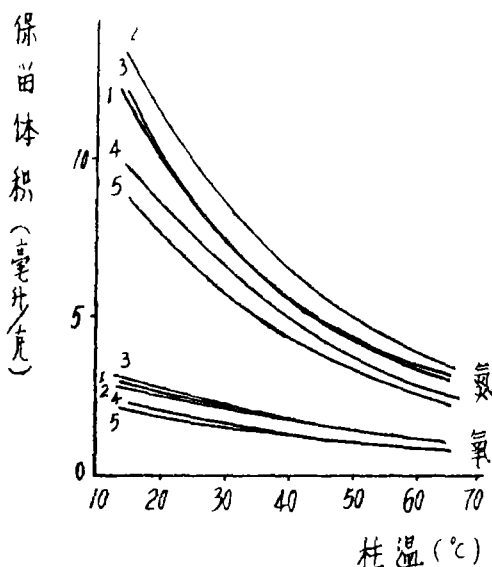


图2 不同柱温下,各种5 A 分子筛的色谱保留值

1—上海 5 A (I); 2—南京 5 A;

3—湘潭 5 A; 4—开封汴 A; 5—西安 5 A

表4 各种5A分子筛的色谱保留体积及吸附热比较

分子筛产地		上海5A(I)	南京5A	湘潭5A	开封汴A	西安5A
项 目						
保 留 值 (37℃,毫升/克)	氧	2.02	2.01	2.09	1.47	1.41
	氮	6.30	7.08	6.50	5.21	4.61
吸 附 热 (卡/克分子)	氧	3260	3400	3140	3250	3580
	氮	4980	5260	5160	5080	5720

五种5A分子筛的氮、氧吸附热分别约为5千卡/克分子和3千卡/克分子左右。吸附热是吸附剂对吸附质分子吸附强弱的量度。表4的吸附热数据表明,氮、氧分子在各种不同分子筛上的吸附力强弱,基本上是相近的,都属于物理吸附范畴。

各种5A分子筛的评选试验表明,上海5A及湘潭5A的富氧性能比较好,在我们工艺试验中选用了上海5A(II)分子筛作吸附剂。评价试验所提供的有关分子筛性能方面的数据,可供放大设计时参考。

三、工艺试验流程装置和测试计算方法

1、流程

试验流程装置如图3所示,循环程序及时间分配列于图1中。

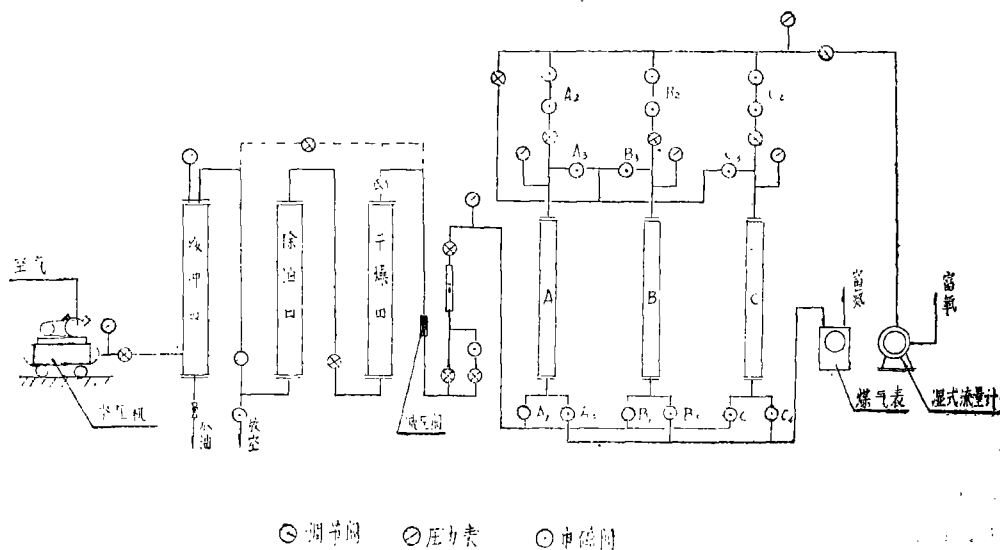


图3 进料—产品变压式三床吸附流程

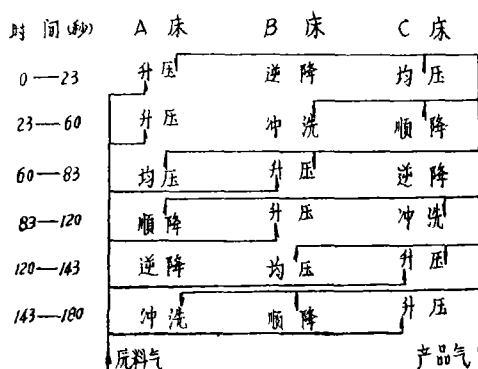


图4 三床流程程序及时间分配

来自空压机的原料气经缓冲、除油和干燥后,依次通过电磁阀A₁、B₁、C₁引入A、B、C吸附床。而电磁阀A₂、B₂、及C₂分别将相应的产品气引入产品气总管。清洗气经电磁阀A₃、B₃、C₃与原料气逆向引入吸附床A、B、C。电磁阀A₄、B₄及C₄在相应的吸附床入口端与废气总管相接,以排放逆降气与清洗气。

原料气压力用电接点压力计带动电磁阀来调节，床层各阶段压力由塔顶压力表读数。产品气流速由两只串联调节阀控制，以调节产品气和排放气量，使产品氧浓度维持在 $60\% \pm 1$ （体积）。

循环各阶段阀门动作由程序控制器进行自动切换。空气进料总管设有旁路, 第一步升压时旁路电磁阀关闭, 第二步升压时电磁阀开启, 原料气流都由转子流量计指示。

2、主要设备及仪表

- (1) 吸附床: $\Phi 76 \times 4 \times 735$ (毫米), 单塔有效容积为2.39升(3只)
- (2) 缓冲器: 装填瓷环及铁屑(2只)
- (3) 除油器: 装填活性炭(2只)
- (4) 干燥器: 装填4 A分子筛(2只)
- (5) 电磁阀: FDF—3, 14公斤/厘米² (17只)
- (6) 空压机: 0.1米³/分, 8公斤/厘米² (1台)
- (7) 程序控制器: JCKQ—2 A型晶体管程序控制器(1台)
- (8) 微量水份仪: WS—1型(1台)
- (9) 气相色谱仪: 100型(1台)

试验数据按以下公式计算:

(1) 氧回收率: 指单位时间内, 所得到的产品气中的总氧量与原料空气中总氧量之比的百分数, 如式(6)。

$$\eta = \frac{V_{\text{产品}} \cdot C_{\text{产品}}}{V_{\text{原料}} \cdot 21\%} (\%) \quad (6)$$

式中: $V_{\text{产品}}$ ——单位小时内的产品气量(升)

$V_{\text{原料}}$ ——单位小时内的原料气量(升)

$C_{\text{产品}}$ ——产品气中的氧浓度(体积%)

(2) 氧产率: 指单位时间内, 每公斤分子筛所生产的纯氧量(升)。

$$N = \frac{V_{\text{产品}} \cdot C_{\text{产品}}}{G} \quad (\text{升/小时} \cdot \text{公斤分子筛}) \quad (7)$$

式中: G ——分子筛的装填总量(公斤)

(3) 气体湿含量: 指单位重量或单位体积的干气体中, 所含的水蒸汽的重量或体积, 这里我们采用体积PPm来计算。

$$H = \frac{\Delta W (273 + T_{\text{室}}) \cdot 760 \cdot 22.4}{V (P_{\text{临}} - P_{\text{水}}) \cdot 273} \cdot 10^3 (\text{PPm}) \quad (8)$$

式中: ΔW ——测得的 P_2O_5 U形管的增重(克)

$T_{\text{室}}$ ——测定时的室温($^{\circ}\text{C}$)

V ——测得的湿式流量计读数(升)

$P_{\text{临}}$ ——指临潼地区大气压(毫米汞柱)

$P_{\text{水}}$ ——测定室温下空气中饱和水蒸汽压力(毫米汞柱)

22.4——气体克分子体积(升)

18——水的分子量(克)

四、试验结果及讨论

我们的试验工作大体可分为: 探索性试验和选取优惠的工艺条件试验两个阶段, 试验结果分述如下:

1、探索性试验

在试验装置系统试车完成之后, 为了摸索变压吸附工艺过程的特性, 对三床和四床进料—产品变压式流程(以下简称三床或四床流程)作了对比试验, 其结果如表5。

表5 三床和四床流程比较

流 程	四 床 (240秒)			三 床 (180秒)		
吸附压力(表压)	3.0	3.5	4.0	3.0	3.5	4.0
氧浓度(%)	58.2	62.0	61.7	66.6	63.7	60.4
氧回收率(%)	52.5	52.2	51.3	42.9	51.5	50.2
氧产率(升/时·公斤 分子筛)	12.1	14.1	14.9	15.9	19.7	19.1

由表 5 可以看出,三床和四床流程都能获得氧浓度60%以上的产品气。在相同吸附压力下,三床回收率与四床比较接近,但产率却比四床高得多。从减少设备投资和简化工艺流程考虑,以选择三床流程为宜。关于影响吸附分离效率的各种因素,如吸附压力、顺降终压力、循环周期、清洗气用量、空气湿含量等都需要通过试验去选取。

2、工艺条件的选择试验

在探索试验的基础上,限定产品气氧浓度为60%(±1),研究有关工艺参数对吸附分离效率的影响,以选取优惠的工艺操作条件。

(1) 循环周期的选择

生产氧浓度60%的产品气时,吸附床层不需要再生得很完全,因此在分子筛强度、电磁阀动作允许的情况下,循环周期应尽可能地缩短。

当吸附床和吸附压力给定时,周期投料气量基本上是不变的,因此缩短周期时间,单位时间内循环次数就增加,有利于提高氧产率。但是缩短时间,会使吸附膨胀以及冲洗过程的气流速度增大,这样不仅解吸速度与循环周期不相适应,而且随着气流速度增大,床层阻力也会相应增加,引起床内传质状况恶化,结果床的分离效率下降⁽¹⁾。延长循环时间,可以改善吸附床层的传质状况,有利于提高回收率,但却降低了产率⁽²⁾。试验结果如表 6 所示。

表6 循环周期与回收率和产率的关系

项 目		回 收 率 (%)		产 率 (升/时·公斤筛)	
吸附压力(公斤/厘米 ² ·表压)		3.0	3.5	3.0	3.5
周 期	120秒(即30次/小时)	48.0	46.7	20.7	26.0
	180秒(即20次/小时)	50.0	51.5	16.0	19.9
	240秒(即15次/小时)	49.2	50.2	12.6	14.8

吸附压力和回收率是衡量单位产品动力消耗的主要指标,而氧产率则代表吸附床的生产能力。因此,在选择周期时,要结合动力消耗和生产能力作全面考虑。

采用较低的吸附压力和较短的循环周期,来获得较高的氧回收率和产率,这是变压吸附法分子筛富氧努力的方向。

试验表明,当吸附压力为3.0~3.5公斤/厘米²时,以选取180秒的循环时间为宜。

(2) 吸附压力、顺降终压力及膨胀比的确定

三床流程只能提供低压富氧空气,因而力求床层在较低的压力下操作,在经济上是合理的。

选择吸附压力时,要考虑分子筛的吸附容量和分离系数。吸附压力应当选择在氮、氧吸附等温线的准直线部分。对上海5A(Ⅱ)来说,以0~1公斤/厘米²(表压)的压力范围为宜,这时分离系数K随压力变化波动不大。

对于给定的吸附压力、降低顺降终压力既有提高氧回收率有利的一面,也有多消耗产品气不利的一面。因而从获得最大氧回收率和产率,保证吸附床的清洗效果考虑,顺降终压力的选择,应以保证顺降最终气流中氧浓度高于原料气中的氧浓度。图5所示的流出曲线为选取

合适的顺降终压力提供了依据。

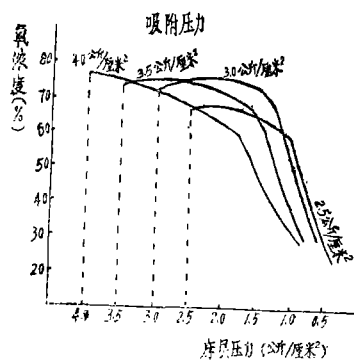


图5 不同吸附压力下流出曲线

表7和图6、7列举了循环周期180秒时，吸附压力、顺降终压力与氧产率和回收率之间的关系。

表7 吸附压力、顺降终压力与氧产率和回收率的关系

吸附压力 (公斤/厘米 ² ·表压)	3.0			3.5			4.0		
顺降终压力 (公斤/厘米 ² ·表压)	0.4	0.6	0.8	0.6	0.8	1.0	0.6	0.8	1.0
回收率 (%)	42.9	50.0	42.3	47.2	51.5	46.7	44.5	47.9	47.3
产率 (升/时·公斤筛)	14.0	16.0	13.7	17.3	19.9	17.5	17.8	19.8	19.0
膨胀比	2.9	2.5	2.2	2.8	2.5	2.2	3.1	2.8	2.5

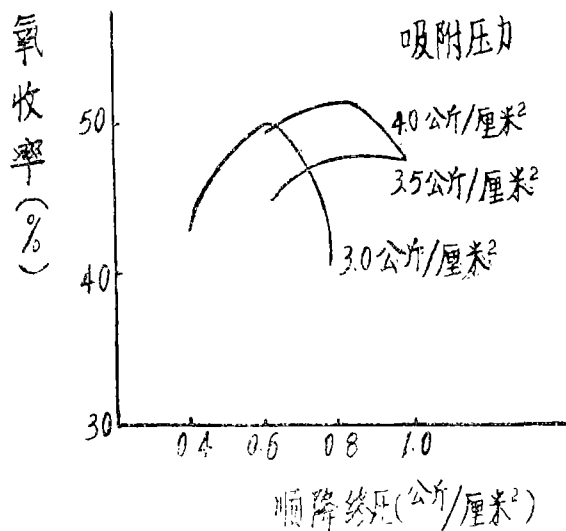


图6 吸附压力、顺降终压力与回收率的关系

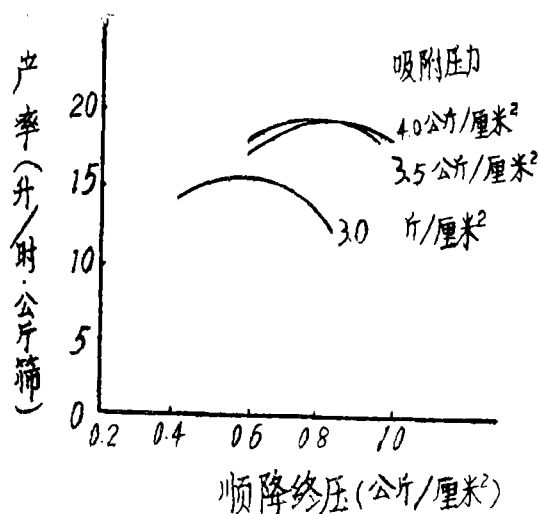


图7 吸附压力、顺降终压力与产率的关系

由图表可以看出, 对于给定的吸附压力, 存在着一个与最大氧回收率和产率相对应的顺降终压力, 当循环周期为180秒时, 选择3.5公斤/厘米² (表压) 的吸附压力和0.8公斤/厘米² (表压) 的顺降终压力, 则氧产率和回收率最高。

有人指出⁽³⁾: 从相对意义来讲, 氧回收率可以看作是吸附压力和顺降终压力的函数。但是这种关系还不足以作为衡量系统最佳状态的依据, 只有在上述概念中另外再补充一个所谓氧质量比关系, 才能建立起系统的最佳分离特性。而适宜的氧质量比是意味着在吸附床层内保持着比较高的氧储量。为此目的就必须提供一个合适的吸附—解吸压差, 亦即在吸附终压力确定之后, 必须选择一个与它相适应的顺降终压力。我们将吸附压力与顺降终压力两者的绝对压力之比称为膨胀比。对于富氧过程而言, 该作者指出膨胀比至少为1.5, 他的三床分离系统适宜的膨胀比为2.74。

我们的试验数据也表明, 吸附压力、顺降终压力与氧产率和回收率之间的关系可以用膨胀比这个参数来描述, 结果如图8所示。由图8可见, 与最大氧产率和回收率相对应的吸附压力和顺降终压力的交点都落在一条直线上, 这时的膨胀比等于直线的斜率 $\tan \alpha$ 。因此膨胀比可以作为衡量吸附分离系统状态优劣的依据。

显然, 对于给定的吸附系统, 都存在着一个最佳膨胀比, 其值与吸附分离过程的流程装置及吸附剂性能有关。在该膨胀比下工作的分离过程代表了给定系统的最佳状态。对于我

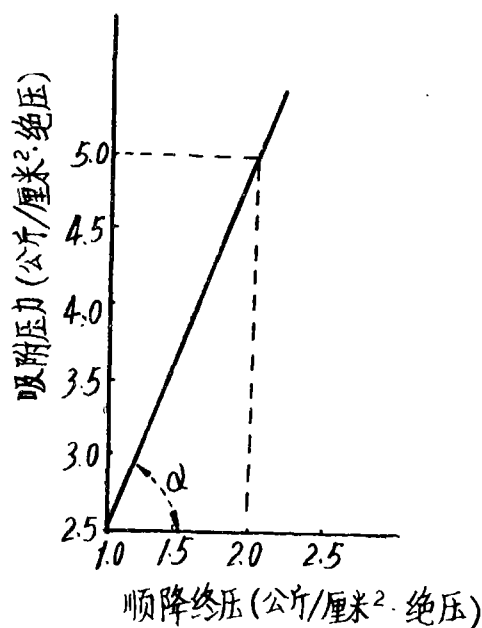


图8 最佳膨胀比的确定

们的分离系统来说，适宜的膨胀比为2.5。

(3) 膨胀比为2.5时的清洗效果

在三床流程中吸附床的最后再生是利用部分顺降气的逆向冲洗来完成的。

表 8 和图 9 列举了在循环周期180秒，膨胀比为2.5的操作条件下，吸附床层的洗效果。

表8 冲洗过程中床层各段氮浓度的分布 (%)

吸附压力 顺降终压力 (公斤/厘米 ² 绝压)	床层高度 (毫米)					
		658	544	328	125	0
	冲洗量 (升/周期)					
3.5/1.4	20.5	34.0	49.0	69.5	81.5	83.9
4.0/1.6	18.4	28.4	45.2	75.2	85.9	87.6
4.5/1.8	19.7	30.8	46.6	77.0	86.6	88.4
5.0/2.0	18.9	28.3	41.5	74.4	86.0	88.4

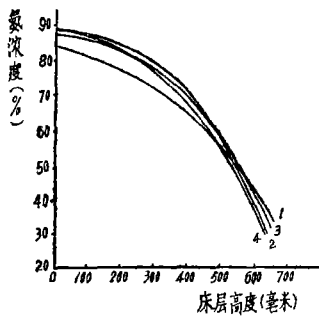


图9 氮沿床层高度的分布

由表 8 可知，在膨胀比为 2.5 的四种不同吸附压力和顺降终压力下，过程的清洗气量约为18.4~20.5升/周期，氮在床层不同高度的浓度分布规律也基本相同。

图 8 表明，在清洗过程完成之后，吸附床的再生实际上仍然是很不完全的。但是利用含氧浓度较高的顺降气体逆向冲洗，迫使床层内氮的吸附前沿移向进口端，使处在吸附床中部和上部的分子筛达到再生的目的。试验证明，这对于制取氧浓度为60%的产品气来说已足够。

由此可见，与膨胀比 2.5 相对应清洗气量和组成是适宜的。因为这样既可以保证吸附床层的冲洗质量，又最大限度地回收了进料空气中的氧，从而提高了吸附床的分离效果。

3. 关于原料空气的预处理问题

据报导⁽¹⁵⁾：在变压吸附制富氧过程中，分子筛在分离氮、氧的同时也脱除了原料气中的水份和二氧化碳。文献⁽³⁾指出：对于湿含量小于2000ppm，二氧化碳 300 ppm 的原料气来说，不经预处理直接入塔制富氧并不会影响氮、氧分离效果。我们前阶段的试验结果与该文献的结论基本上一致。

当原料气的湿含量大于2000ppm时（正常空气中的二氧化碳含量约为 300 ~ 400ppm基

本不变)，在富氧塔中同时进行脱除水份和二氧化碳的预处理，是否会影响氮、氧分离效果，尚未见文献报导。为了简化工艺流程、降低能量消耗，我们将温度为12~30℃，相应饱和湿含量为3000~9000ppm的原料空气，不经预处理直接入塔制富氧，经过近两个月的连续运转试验，所得数据列入表9中。

表9 进料空气不预处理的富氧效果*

进 料 状 态	运 转 室 温		原 料 气		排 放 气		产 品 气		富 氧 浓 度 (%)	氧 收 率 (%)	氧 产 率 升/时· 公斤筛	物 料 衡 算	
	天 数	(℃)	投 料 量 (升/时)	湿 含 量 (ppm)	排 放 量 (升/时)	湿 含 量 (ppm)	产 气 量 (升/时)	湿 含 量 (ppm)				进 水 量 (g)	出 水 量 (g)
经4A分子筛预处理	3	14	1093	<100	886	/	207	/	60.05	4.6	19.2	/	/
不 经 4 A 分 子 筛 预 处 理	5	14	1092	3430	881	4050	202	330	59.85	1.6	18.5	3.01	2.92
	12	12	1105	2960	910	3610	196	250	60.05	0.6	18.1	2.63	2.67
	26	13	1099	3090	955	3630	183	<100	60.34	7.7**	17.1**	2.71	2.78
	31	13	1058	3090	872	3450	186	<100	60.25	0.5	17.3	2.63	2.43
	36	13	1011	3270	831	3960	180	<100	60.25	1.0	16.7	2.65	2.65
	39	17	936	4960	763	5780	172	<100	60.05	2.5	15.9	3.72	3.66
	42	22	923	6030	758	7380	165	/	60.05	1.5	15.2	4.46	4.51
	47	27	895	7550	734	9150	161	/	60.15	1.4	14.9	5.42	5.40
	52	30	843	8620	692	9960	151	<100	60.25	0.5	14.0	5.83	5.54

*工艺条件：吸附压力3.5公斤/厘米²（表压），循环周期180秒，膨胀比为2.4~2.6，吸附床100%容积装填5A分子筛，三床总装填量6.48公斤，采用粒度为2~3毫米上海5分子筛。

**少量油进入系统引起富氧效率下降。

由试验结果可以看出：

（1）起初，在温度近似相同时，未经预处理的原料气，其氧回收率和产率比经过预处理的要低一些。此后随着温度和湿含量的增高，氧回收率基本不变，但产率下降。当温度、湿含量固定时，氧回收率和产率都保持不变。

（2）由原料气、排放气及产品气中的湿含量物料衡算表明，吸附床层的进水量大体相等，没有积累。这证明水份在吸附床层的气—固相之间基本上处于动态平衡。二氧化碳的物料估算结果也基本相同。

上述结果说明：原料空气中的水份和二氧化碳，在分子筛上的吸附和解吸行为与氮相似。随原料气进入吸附床层的微量水份和二氧化碳，也能与氮气一起在逆降和冲洗过程中被排除塔外。随着温度、湿含量的增高，两种因素都将引起分子筛吸附容量的减小，从而造成氧产率下降。显然只要温度、湿含量不变，氮、氧分离效果亦不受影响。

由此可见，吸附塔不仅富集了氧气，而且也起了脱除原料气中水份和二氧化碳的预处

理作用。显然原料不经预处理,直接入塔制富氧是完全可行的。在我们的试验条件下(温度 $12\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、湿含量 $3000\sim 9000\text{ppm}$),只要适当调正操作条件,氧回收率可维持在50%左右,而氧产率则由18升/时·公斤筛下降到14升/时·公斤筛。

五、结 论

1. 采用进料—产品变压式三床流程,以5A分子筛作吸附剂,是一种从空气中制取富氧的简易可行的工艺方法。

2. 分子筛评价试验指出:上海5A分子筛的氮、氧吸附分离性能比较好。我们在试验中选用了直径为2~3毫米的上海产球形分子筛作吸附剂。

3. 工艺试验结果表明,制取60%富氧空气的优惠工艺条件是:循环周期180秒,吸附压力 3.5公斤/厘米^2 (表压)左右,膨胀比约2.5。这时氧回收率在50%以上,产率为20升/时·公斤筛。

以上工艺条件也基本适用于原料气未经预处理的场合。但这时氧产率有所下降。

4. 试验证明:原料气在进富氧塔之前可以不进行预处理,这样不仅简化了工艺流程,而且据估算能量消耗可降低到1度/标准米³氧气以下。

六、参 考 文 献

1. US Patent 2,944,627 (1960)
2. US Patent 3,313,091 (1967)
3. US Patent 3,564,816 (1971); 3,636,679 (1972)
" " 3,717,974 (1973)
4. D.Domine et al., Molecular Sieves, London, (1968)
P. 204
5. 石油化工 4, (1973), P. 359
6. J. Phys. Chem., (65), (1961), P. 1261
7. A.I. Ch. E. Journal, (12) 6, (1966), P. 1093
8. 石油化工 4, (1973), P. 327
9. A.I. Ch. E. Journal, (15) 4, (1969), P. 515
10. A.I. Ch. E. Journal, (10), 1, (1964), P. 30
11. A.I. Ch. E. Journal, (17), 2, (1971), P. 94
12. Каралз и Катализаторы, (1971), P. 335
13. Chem. Eng., (81), 19, (1974) P. 92
14. 大连化物所, 气相色谱法, 科学出版社 (1973), P. 227
15. C.W. Skarstrom, "Recent Development in Separation Science" II, (1972), P. 95-106