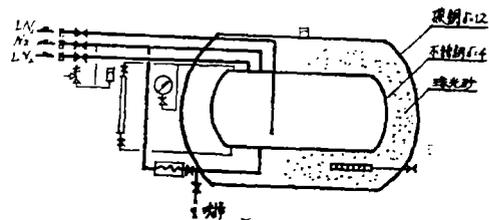


槽使用三年来, 其外筒表面从未有结霜现象, 说明制造质量是良好的, 完全达到设计要求。

我们选用的绝热型式为真空粉末绝热, 贮槽的技术参数如下:

有效容积	5000升
充满率	95%
内筒工作压力	0.06 MPa (0.6 kgf/cm <sup>2</sup> )
内筒试验压力	0.25 MPa (2.5 kgf/cm <sup>2</sup> )
内筒安全阀动作压力	0.07 MPa (0.7 kgf/cm <sup>2</sup> )
内筒安全膜爆破压力	0.11 MPa (1.1 kgf/cm <sup>2</sup> )
外筒安全盖开启压力	0.01 MPa (0.1 kgf/cm <sup>2</sup> )
内筒内径	1700 mm
外筒内径	2200 mm
贮槽空重	6000 kg
液氮日蒸发率	≤0.68%
真空度	$1 \times 10^{-2}$ mmHg
外形尺寸(长×宽×高)	3600×2224×2275 mm

5000升真空粉末液氮贮槽示意图如图所示。



自制5000升真空粉末液氮贮槽示意图  
(1987年12月)

## 氧氮的吸附分离

西安交通大学低温教研室 郑德馨 樊珍

**【摘要】** 变压吸附空分方法因具有设备简单、启动快等优点而日益受到重视。本文通过试验测定了293.15K及303.15K下氧气、氮气在国产5A型沸石分子筛和炭分子筛上的吸附等温线与传质系数; 实测了空气经过5A分子筛柱和炭分子筛柱的共吸附穿透曲线。根据实验结果, 分析讨论了氧氮混合物在两种吸附剂上不同的分离效应和共吸附传质规律。图7表2参6。

### 一、引言

变压吸附空气分离方法是近一、二十年内迅速发展起来的新型空分方法。与深冷空分装置相比, 变压吸附装置具有设备简单、启动快、浓度调节方便等优点, 因而越来越受到人们的重视。变压吸附空分过程可以依据所用吸附剂的不同分为两类:

1. 利用5A型沸石分子筛获得氧气;

2. 采用炭分子筛制取氮气。

一般认为, 前者基于5A分子筛对气体有选择吸附性; 后者基于位阻—动力效应, 因炭分子筛孔径的限制而造成气体扩散系数差异。

本实验测定了氧气和氮气在国产分子筛上的吸附等温线及传质系数等数据, 分析讨论了空气通过5A沸石分子筛柱和炭分子筛

柱的吸附传质过程。

### 二、吸附等温线与传质系数

吸附等温线是定量描述吸附系统平衡关系的曲线，它表示一定条件下吸附剂的最大吸附能力。

传质系数和扩散系数则是表征吸附过程中动力学关系的量，反映吸附的快慢。

#### 1. 试验装置与测试方法

采用真空重量法，试验台如图 1 所示。实验原理是：通过测定由于吸附剂吸附后增重引起的石英弹簧伸长，求得相应条件下的吸附量。试验前须预先对吸附剂进行活化，活化完毕后系统内保持高真空。试验时将吸附质从气体入口送入，进入量根据水银压差计的指示值控制。令压力从低到高变化测定若干点，便得到一组等温线数据。

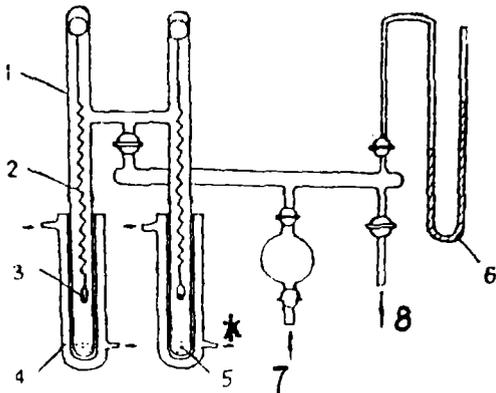


图 1 纯气体等温吸附试验台

- 1. 吸附管(系统外壳)    2. 石英弹簧    3. 吸附剂吊篮
- 4. 恒温水管    5. 干燥剂    6. 水银压差计
- 7. 气样入口    8. 接真空系统

关于扩散系数，据文献<sup>[1]</sup>报道，可以将气体在吸附剂颗粒内的扩散作为在均匀固体小球中的扩散，用费克定律表示

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 D t / r^2) \quad (1)$$

t 很小时，式(1)简化为

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D t}{\pi}} \quad (2)$$

这样，就可以在测定等温线同时进行扩散系数D的测定。每测一点等温线数据，都可以同时记录下吸附量随时间的变化关系。将相对应的  $q_t/q_\infty - t$  关系代入(2)式，便近似得到扩散系数。由此计算传质系数<sup>[2]</sup>

$$K = 15D/r^2 \quad (3)$$

#### 2. 试样

吸附剂：

- 5 A 沸石分子筛，大连催化剂厂产品  
颗粒度  $\phi 1.5 \sim 2.5 \text{ mm}$
- 炭分子筛，浙江长兴化肥厂产品  
颗粒度  $\phi 1.0 \sim 2.5 \text{ mm}$

吸附质：

氧气，纯度99.2%；氮气，纯度99.999%

#### 3. 试验结果

等温线试验点以及根据试验结果按 Langmuir 方程  $q = \frac{abP}{1+bP}$  拟合的吸附等温线绘于图 2。相应的 Langmuir 方程常数见表 1。根据试验数据利用式(2)、式(3)计算的传质系数列于表 2。

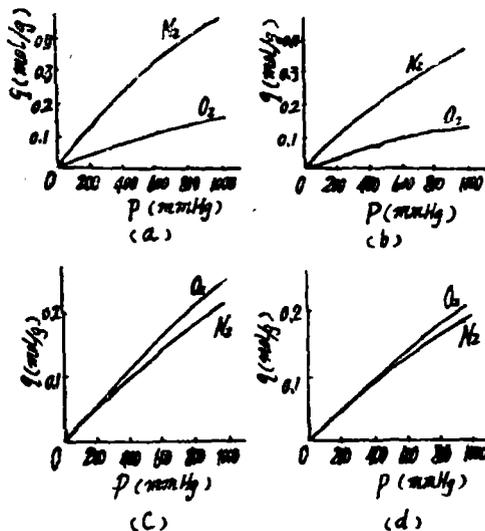


图 2 氧气、氮气吸附等温线

- a. 5A 沸石分子筛，20℃    b. 5A 沸石分子筛    30℃
- c. 炭分子筛    20℃    d. 炭分子筛    30℃

表1 分子筛上氧、氮的Langmuir方程常数

吸 附 剂	温 度 (K)	293.15		303.15	
		氧 气	氮 气	氧 气	氮 气
5A型沸石分子筛	Langmuir 方程常数				
	a (mol/mg)	$1.069 \times 10^{-3}$	$1.492 \times 10^{-3}$	$6.953 \times 10^{-4}$	$9.725 \times 10^{-4}$
	b (1/mmHg)	$1.812 \times 10^{-4}$	$4.712 \times 10^{-4}$	$2.425 \times 10^{-4}$	$5.935 \times 10^{-4}$
炭分子筛	a (mol/mg)	$1.760 \times 10^{-3}$	$9.477 \times 10^{-4}$	$1.433 \times 10^{-3}$	$7.853 \times 10^{-4}$
	b (1/mmHg)	$1.703 \times 10^{-4}$	$2.954 \times 10^{-4}$	$1.787 \times 10^{-4}$	$3.229 \times 10^{-4}$

表2 氧气、氮气在分子筛上的传质系数(I/s)

吸 附 剂	氧 气	氮 气
5A沸石分子筛	0.045	0.050
炭分子筛	0.012	0.0003

### 三、氧、氮共吸附传质过程

#### 1. 共吸附试验

试验台如图3所示。对气体成分假定如下：压缩空气经过干燥器后水分被净除，其余惰性组分含量较少，且对吸附影响不大，故认为进入吸附柱的气体中含氧21.1%、含

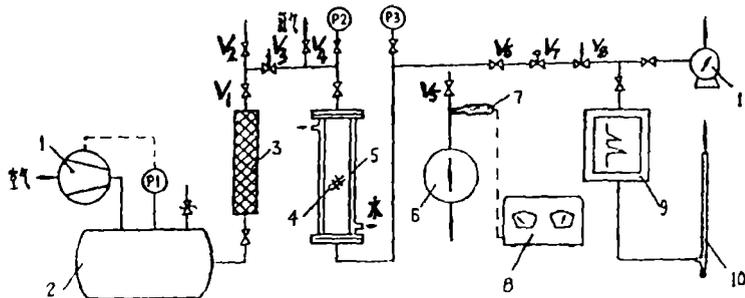


图3 共吸附穿透曲线测定装置

- 1.空气压缩机 2.空气贮罐 3.干燥器 4.吸附柱 5.恒温水套 6.真空泵 7.热偶规管
- 8.热偶电离真空计 9.气相色谱仪 10.皂膜流量计 11.湿式流量计

氮78.9%。吸附柱后流出气体成分随时间的变化关系用气相色谱仪分析并记录，由此得到共吸附穿透曲线。

#### 2. 试验条件与分析条件

试验条件：吸附柱尺寸  $\phi 48 \times 450$  mm  
 温度 293.15K, 303.15K ( $\pm 0.5$ K)  
 压力 392 kPa ( $\pm 5$  kPa)  
 气体流速 18~19 mm/min  
 分析条件：检测方法 热导(电流为120 mA)

载气 氮气(流量为 35 ml/min)

色谱固定相 T.D.X.-01,

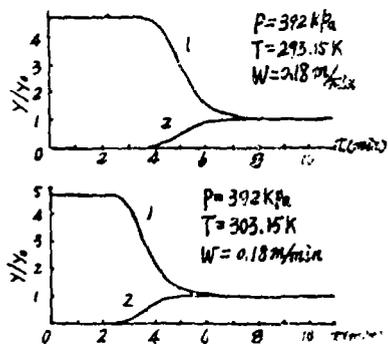
60~80目

层析室温度 70℃.

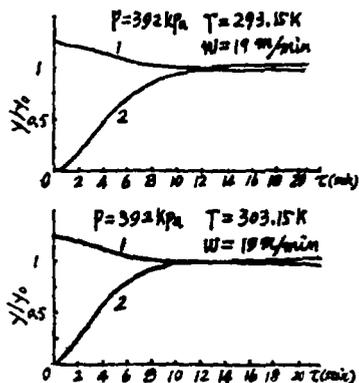
#### 3. 试验结果

穿透曲线实验结果见图4和图5。图4至图7中的粗实线是根据纯氧气、氮气吸附数据，考虑到共吸附平衡关系及线性传质阻力，通过数值方法计算而得的穿透曲线。其中：1和2分别表示氧气和氮气。相互对应的气相摩尔成分  $y$  与气相摩尔浓度  $c$  之间的关系如下

$$y_i = \frac{c_i}{c_1 + c_2} \quad (i=1, 2) \quad (5)$$



1. 氧气实验数据曲线; 2. 氮气实验数据曲线;  
图 4 5 A 沸石分子筛上氧氮共吸附穿透曲线



1. 氮气实验数据曲线 2. 氧气实验数据曲线  
图 5 炭分子筛上氮氧共吸附穿透曲线

四、讨论

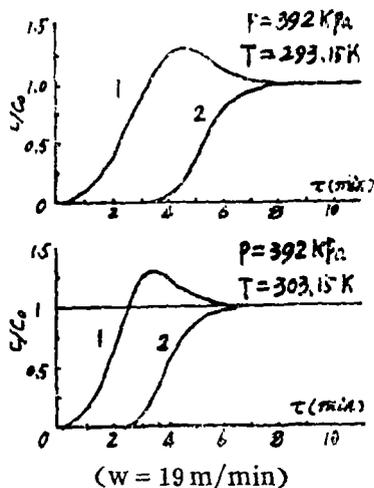
1. 吸附等温线、传质速率与吸附分离效应

从图 2 和表 2 不难看出：在本文实验条件下，氧气和氮气在 5 A 分子筛上的吸附等温线彼此分得较开，即两者的平衡吸附量相差较大；在炭分子筛上，氧、氮的等温线接近，但传质系数有很大差距。由此可以推断：氧氮混合气被 5 A 分子筛和炭分子筛吸附分离的分离原理完全不同：空气经过 5 A 沸石分子筛柱时，由于氮的平衡吸附量远大于氧，被富集于吸附柱内，柱后首先流出富氧气体。所以此时的分离基于平衡效应；在炭分子筛上，氧氮的平衡吸附量相近，但是

由于氧分子直径较小，约  $2.8 \text{ \AA}$ <sup>[3,4]</sup>，而氮分子直径则为  $3.0 \text{ \AA}$ <sup>[3,4]</sup>，接近炭分子筛的平均孔径  $3.0 \text{ \AA}$ <sup>[3]</sup>，所以氧在炭分子筛微孔中的扩散要比氮快得多。在吸附初始的短时间内，氧气迅速富集于吸附剂颗粒内部，氮气则因未来得及被吸附而先行流出吸附柱外。此时氧、氮分离是基于吸附速度差，即基于位阻—动力效应。

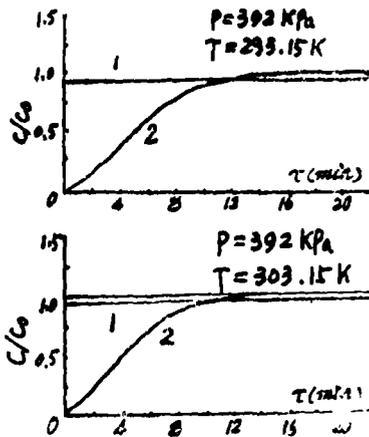
2. 共吸附传质规律分析

在多组分共吸附过程中，不同组分之间存在着吸附竞争。在依据平衡效应分离的情况下，混合气初进入吸附柱时，强吸附组分（即平衡吸附量大的组分）首先被大量吸附，弱组分便先于强组分流向柱的中段，并被吸附。当后面流进的气体随后到达时，依据吸附平衡关系，强组分将已吸附的弱组分顶替出来，造成局部段内气相中弱组分增浓，这将影响强组分的吸附。弱组分的传质系数越大，则置换现象越明显。空气经过 5 A 分子筛吸附柱的分离就是这种情况，此时氮是强吸附组分。由于氧、氮在 5 A 分子筛内的扩散均很快，所以氮对氧的置换作用十分强烈，在氧气穿透曲线末段明显地出现了“过顶峰”，见图 6。



(w = 19 m/min)  
图 6 5 A 沸石分子筛上共吸附穿透曲线

当依据动力效应分离时,吸附的强弱主要取决于传质速率。在吸附柱中,弱吸附组分(传质系数小的组分)的移动一直先于强组分,并迅速流出柱外,因此对强组分吸附的影响较小。炭分子筛柱内的氧、氮分离即属此列。此时氮是弱吸附组分。由于氮气在炭分子筛微孔内的扩散很慢,只有少量被吸附,其余大量沿吸附柱迅速移动,并很快穿透,所以几乎不存在置换现象(图7)。



( $w = 19 \text{ m/min}$ )

图7 炭分子筛上共吸附穿透曲线

可见,由于共吸附系统中存在不同形式的吸附竞争,所以传质规律远比单组分复杂。

### 五、结论

1. 本文通过实验,测定了氧气和氮气在国产分子筛上的吸附等温线和传质系数数据。根据试验结果,验证了在5A沸石分子筛和炭分子筛上氧氮分离的依据不同:前者是根据平衡吸附量差,即基于平衡效应;而

后者则是依据传质速率差,基于位阻—动力效应。

2. 由于5A沸石分子筛与炭分子筛的吸附性能不同,空气经过该两种吸附柱的吸附传质规律有很大差别。在使用5A分子筛的分离过程中,氮对氧的置换作用很强,这一点在吸附设计中应加以考虑。在使用炭分子筛时,这类现象则不明显。

### 符号说明

a—等温线方程常数	t—时间
b—等温线方程常数	w—气体流速
c—气相摩尔浓度	y—气相摩尔成分
D—扩散系数	k—传质系数
$\tau$ —时间参数, $\tau = t \cdot l/w$	$\pi$ —圆周率
l—柱长	脚标
P—压力	j—组分
g—吸附量	o—吸附柱入口
r—吸附剂颗粒半径	$\infty$ —饱和量
T—温度	

### 参考文献

- [1] 浙江大学表面化工教研室. 吸附剂, 1983
- [2] 北川浩、铃木谦一郎.《吸附设计与基础》. 化学工业出版社, 1976
- [3] A. Mersmann & U. Munsterman, 王昶译.《特种气体》, 1985, №4, P18
- [4] 中科院大连化学物理所. 沸石分子筛, 科学出版社 1978.
- [5] H. Juntgen 等著, 吴彦敏译. 特种气体. 1985, №2, P28
- [6] J. Reyhing 著, 毛捷译.《深冷技术》, 1985, №3, P43

## 西北地区第一套新型 6000 m<sup>3</sup>/h 空分设备投产

据杨学申报道:杭州制氧机厂提供甘肃刘家峡化肥厂的6000/6600—Ⅱ型空分设备,于1988年5月30日正式投产。6月3日至6日进行了连续72小时的运转考核,各项技术参数都超过合同规定指标。这是杭氧应用引进技术制造,在西北地区投产使用的第一套新型“6000”空分设备。它的投产,使“刘化”每日增产合成氨20吨、尿素30吨,按国营牌价,每年可净增产值400多万元。

摘编自杭真《科技情报信息》1988年第6期(顾)