

氮基气氛基础讲座（三）

变压吸附

上海第二冶金专科学校 陈志远

如前所述，分子筛空分（CMS法或ZMS法）制氮系根据吸附理论，运用变压吸附原理，从而实现氧氮分离，制取富氮气的。

一、吸附

（一）吸附的描述

吸附是人们所熟知的一种表面现象，但它作为一种重要的化工分离方法和单元操作，却是二十多年来随着分子筛的开发而发展起来的。业已表明，从脱除杂质的小型净化操作发展为大型的分离过程，由于吸附方法的效果好，产品纯度高，特别是使用分子筛作为吸附剂以后，其应用范围日益扩大，它已成为一门独特的技术，在冶金、化工、电子、医药、轻工、农业、环保以及国防工业等部门得到越来越广泛的应用。

当气相与固相组成一个吸附体系（吸附相）时，在相界面处的成分产生富集（浓缩），这种现象称为吸附。

通常，将能吸附其他物质的固体物质叫做吸附剂（固相），而将被吸附的物质（气体或液体）叫做吸附质。已被吸附剂吸附的气体分子重新返回气相的过程称为解吸（脱附），图3为吸附与解吸原理的示意图。

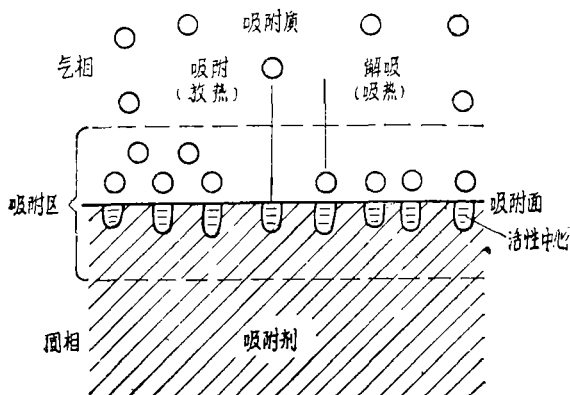


图3 吸附与解吸原理示意图

吸附过程是一个复杂的过程，一般可分成三个阶段：

（1）外扩散：气体分子从气相移向吸附剂颗粒外表面；

（2）内扩散：气体分子沿着吸附剂的微孔深入其吸附表面；

（3）吸附：气体分子在内吸附表面吸附。

解吸过程则反向经历上述阶段。吸附剂表面对气体分子的作用可用图4形象地说明。

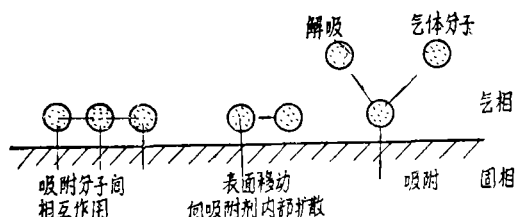


图4 吸附剂表面对气体分子的作用

广而言之，一切固体物质的表面都具有吸附作用。然而，实际上只有一些多孔物质（如分子筛等），由于它们具有特殊的表面结构和巨大的比表面积（每克吸附剂的总表面积，它是吸附剂的重要指标之一，常用BET法或流动吸附色谱法测定），并且有明显的吸附效应，这样的固体物质才是好的吸附剂。

（二）物理吸附与化学吸附

鉴于吸附剂与吸附质之间的吸附作用力不同，吸附又可分为物理吸附与化学吸附。

物理吸附也称范德华吸附，它是由分子间的作用（弥散作用和静电作用）力而引起的，其吸附热和凝聚热相近，物理吸附过程是可逆的，如分子筛、活性氧化铝以及硅胶等的吸附作用属于物理吸附。化学吸附过程是不可逆的，其吸附热与化学反应热相近，如氯化钙的吸附作用属于化学吸附，物理吸附与化学吸附

的比较见表 8。

表 8 物理吸附与化学吸附的比较

吸附特性	物理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力性质	范德华引力	化学键力
吸附热 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	和凝聚热相近, 约几十	和反应热相近, 约 42~628
吸附过程	可 逆	不可逆
化学变化	无	有
活化能	需 要	不需要
吸附速度	快	慢
吸附温度	低于沸点	高于沸点

(三) 吸附等温线

在研究吸附时常采用吸附量来衡量吸附剂的吸附能力。所谓吸附量是单位重量或单位体积的吸附剂所吸附气体的数量（以摩尔数、克数或气体的体积百分数表示）。在物理吸附过程中，吸附剂与吸附质之间同时存在吸附和解吸的作用。在一定温度下，当吸附速度等于解吸速度时，达到吸附平衡，此时的吸附量称为平衡吸附量。

为了解释吸附过程的实质，各国学者曾提出了各式各样的理论，虽然这些理论对吸附过程的解释有所不同，但是从吸附体系在吸附平衡时所表现的规律来看，一般都认为吸附量和吸附剂及气体分子的性质有关，并且，主要取决于温度和压力，即

$$V = f(p, T)$$

如果压力保持不变，表示吸附量与温度之间的关系曲线为吸附等压线（见图1b）；当温度保持不变时，表示吸附量与压力之间的关系曲线是吸附等温线（见图1a）。通常采用吸附等温线比较普遍，即在等温条件下，测定平衡吸附量与气体分压的关系：

$$V = f(p)$$

根据兰米尔（Langmuir）吸附等温方程

$$V = \frac{V_m b p}{1 + b p}$$

式中：V为平衡吸附量；

V_m 为饱和吸附量；

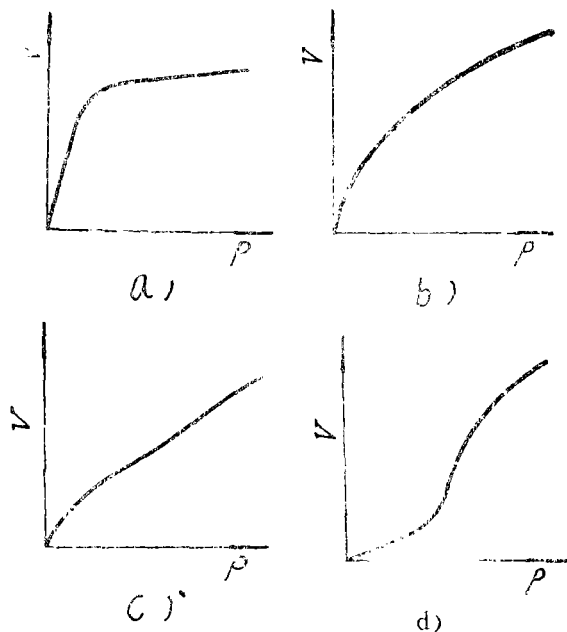
b为吸附系数；

p为被吸附气体在气相中分压。

当压力较小时，上式分母中的bp项可略去不计，则

$$V = V_m b p$$

显然，在低压范围内，吸附剂的吸附量和气体压力成正比（直线）关系，图 5 为几种常见的吸附剂的典型吸附等温线。



a) 卵石分子筛 b) 硅胶
c) 活性氧化铝 d) 活性炭

图 5 典型的吸附等温线

吸附等温线与吸附等压线之间是互相关联的，可从一种曲线求取另一种曲线。

从吸附等温线可以看出，吸附量随着被吸附气体分压的增加而增大。显然，提高吸附压力将有利于吸附量的增加，这种性质给吸附操作的工业化提供了有利的条件。

无论采用何种吸附分离技术，吸附热力学都是至关重要的理论基础。在开发一种新的吸附分离技术之前，首先应当测定有关的吸附热力学数据，它包括纯组分的吸附等温线、多组分吸附平衡以及吸附热等数据。

从吸附平衡数据,可判断所研究的混合体系能否通过吸附方法进行分离,并预测分离的效果;从吸附热数据可判断吸附过程的热效应及其对分离过程的影响。所谓吸附热是指1 mol气体成为吸附态时所释放的热量。吸附热不仅是区别物理吸附与化学吸附的重要标准,而且是吸附剂对气体分子吸附能力强弱的量度。和其它相平衡问题一样,热力学的一般理论完全适用于吸附平衡。

(四) 吸附剂及其再生

1. 常用吸附剂

制备氨基气氛常用的吸附剂有分子筛、活性氧化铝、活性炭及硅胶等。

分子筛(包括沸石分子筛和碳分子筛)是一种新型和高效的吸附剂,已在前面作了简要地介绍,其他的几种吸附剂分别简要地介绍如下:

1) 活性氧化铝 氧化铝是一种用量很大的化学制品。被用作吸附剂、催化剂及其载体的多孔性氧化铝,一般称其为活性氧化铝,又称铝胶,它是一种多孔性、高分散度的固体物质,具有很大的比表面积,其微孔表面具备吸附剂作用所要求的特性,如吸附性能、热稳性等。就其分子式 Al_2O_3 而言,它似乎是一种简单的氧化物,但若考虑其空间因素,则发现它是一种形态变化复杂的物质,其宏观结构性质(如密度、孔隙率、比表面积和孔径分布等)可因制备方法不同而异。

活性氧化铝常用作气体的干燥剂。

2) 活性炭 它的主要成分是炭,其晶体是由许多基本的石墨微晶粒无规则排列而成的多孔性结构。由于它具有非极性表面,所以是疏水性和亲有机物的。利用这种特性可从水介质和湿空气中回收有机物。

活性炭容易燃烧,使用温度不宜超过200℃。

3) 硅胶 它是一种多孔性物质,其球形颗粒属于无定形结构,化学组成为 $SiO_2 \cdot xH_2O$ 。

硅胶具有强的亲水性,对芳香族 π 键有很

强的选择性,它常用作干燥剂。

上述几种吸附剂的物理性质见表7。

2. 吸附剂的再生

当温度和吸附质的浓度一定时,吸附剂表面活性中心已被吸附质所占据,吸附达到了平衡,此时的吸附剂需要再生(即恢复活性)。常用的再生方法有以下四种:

1) 加热再生 先将吸附剂加热至活化温度(见表9),随后降温冷却,恢复活性。活化温度取决于吸附剂所能承受的温度及相应的吸附等温线。

2) 减压再生 当吸附温度与吸附质的沸点相差很大时,不宜用加热再生,而宜用减压再生。

减压再生是先让吸附剂在吸附压力下进行等温吸附,随后降压而将吸附质解吸。实质上这就是一种变压吸附操作,CMS法制氮流程中所采用再生方法就属于这一种。

3) 冲洗再生 将纯净产品气的10~20%和吸附气体一起反向引入吸附塔,进行冲洗再生。冲洗气体降低了吸附质在气相中的分压,使吸附质从吸附剂中解吸出来。

4) 置换再生 使用一种更容易被吸附剂吸附的气体把原来所吸附的气体置换出来。

表9 常用的几种吸附剂的活化条件

吸附剂	活化方式	活化温度 ℃	保温时间 h
硅胶	常压加热	100~150	2
	减压(1.3Pa)加热	130	2
	通气体加热	120~130	2
活性氧化铝	常压加热	350	2
	减压(1.3Pa)加热	250	2
	通气体加热	250	2
沸石分子筛	常压加热	550	4
	减压(1.3Pa)加热	350	4
	通气体加热	350	4
活性炭	常压加热	180~220	2
	减压(1.3Pa)加热	150	2
碳分子筛	常压加热	100~120	4

二、变压吸附

(一) 一般描述

在吸附平衡情况下, 温度越低或压力越高, 吸附量越大; 反之, 温度越高或压力越低, 吸附量越小。因此, 气体的吸附分离方法通常采用变压吸附或变温吸附两种循环过程。

在等温条件下, 加压吸附和减压(或常压)解吸的循环操作称为变压吸附(简称PSA)。在等压条件下, 在低温或常温的条件下吸附, 用加热(高温)解吸的方法称为变温吸附。

变压吸附操作通常是由一个吸附—解吸系统来完成的。吸附塔(床)中的每一点的流量、压力、温度以及流动方向都将随时间作周期性变化。往往, 从过程开始, 要经过若干循环才能达到稳定状态。因此, PSA过程的数学模型的求解是一个既复杂又冗长的问题, 一般需用数值方程求解, 常用的计算方法包括: 差分方法、特征线方法及正交配置方法等。

(二) 影响因素

众所周知, 任何一个过程的目标都是以尽可能获得大的经济效益为宗旨, 从原料中生产出尽可能多的合格产品, 变压吸附过程也是如此。影响变压吸附操作的主要因素有以下四个:

1. 吸附剂的选择

变压吸附过程对所选用的吸附剂应当具备下述条件:

(1) 吸附容量大, 选择性良好, 以便提高产品气纯度, 缩小吸附塔尺寸;

(2) 孔隙率及床层死空间小, 以便提高产品气质量和回收率;

(3) 机械磨损强度高, 化学稳定性好, 货源充裕, 价格低廉。

2. 吸附塔数目

通常采用双塔并带有均压阶段的PSA系统, 可满足氧氮分离工艺上要求。然而, PSA系统若是多塔配置, 同时带有一系列的均压阶段, 可以合理利用能量, 提高产品气纯度, 增加产品回收率。但是, 塔数增加, 装置的投资费用增加。

3. 吸附压力

提高吸附压力, 可提高吸附量, 但同时也增加了动力消耗, 而且床层死空间的影响加大, 从而影响产品质量。其实, 过高的压力也是没有必要的, 因达到一定压力之后, 吸附量并不明显地随着压力的提高而增加。显然, 在这里存在一个最佳吸附压力的选择问题。

4. 循环周期

显然, 每一个变压吸附操作循环周期越短, 则单位吸附剂的产气率越高。随着循环周期的缩短, 在大小相同的吸附塔内, 吸附剂的利用率降低, 床层空隙中产品气组分比例增加, 使产品回收率降低。如果缩小吸附塔尺寸, 则会导致气体流速加快, 气体与吸附剂的接触时间减少, 从而造成吸附波变宽, 影响了产品气的质量。

总之, 变压吸附过程的优化要受到许多操作条件的影响。过程的优化需要大量的实验数据及合理的计算机程序。

在常温下, 变压吸附过程可采用短时间的切换操作, 处理大气量时, 能实现装置小型化, PSA操作简单, 由于低压操作, 安全可靠。可以预测, 随着分子筛生产技术的不断发展和产品质量的提高, 在中小规模上, 变压吸附空分将和传统的深冷空分相竞争, 变压吸附技术的应用领域将日益扩大。