

变压吸附制氧吸附剂的发展状况

吴迪, 李天文*, 孙烈刚, 尚念刚, 孙晓辉

(烟台大学化学化工学院, 山东烟台 264005)

摘要:介绍了变压吸附制氧的原理方法及流程特点,回顾了变压吸附制氧吸附剂的发展状况并重点介绍了LiX分子筛,进一步指出了制氧吸附剂的选择原则,提出了未来制氧吸附剂的研究方向,最后并对变压吸附制氧的发展做了展望。

关键词:变压吸附;制氧;吸附剂

中图分类号:TQ-11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0023-03

Development status of adsorbent for pressure swing adsorption oxygen producing process

WU Di, LI Tian-wen*, SUN Lie-gang, SHANG Nian-gang, SUN Xiao-hui

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The principle and process features of pressure swing adsorption oxygen producing technology are introduced in this paper. The development status of adsorbent for the pressure swing adsorption oxygen producing is reviewed. The introduction of LiX molecular sieve is focused. The principle of selecting oxygen adsorbent is further pointed out. The research direction of adsorbent for the pressure swing adsorption oxygen generating is put forward. In the end, the development prospects of pressure swing adsorption oxygen producing are proposed.

Key words: pressure swing adsorption; oxygen producing; adsorbent

变压吸附是一项行之有效的气体分离新技术,与低温精馏法一样,变压吸附技术已经成为现代工业气体分离与净化的独立的化工操作单元^[1],被广泛应用于空气分离、气体干燥和氢气分离精制等^[2-3]。其中,变压吸附(简称PSA)制氧始于20世纪60年代初,并于1970年实现工业化生产。几十年以来,随着变压吸附制氧技术的成熟,在非高纯氧气(体积分数低于95%)的场合,该技术以占地面积小、投资省、启动时间短、操作简单、能耗低、易于维修及负荷运转调节范围大等特点,成为目前世界上获取低成本氧气的主要方法,并且已经广泛应用于富氧燃烧、金属冶炼、医疗保健、废水处理、纸浆漂白等诸多领域^[4-5]。

为使变压吸附制氧技术得到更加广泛的应用,需进一步降低变压吸附制氧能耗,改进变压吸附制氧技术。目前变压吸附制氧技术的改进主要从2方面进行,一方面是改进变压吸附制氧工艺流程,另一方面是改进制氧吸附剂的性能和开发新型高效吸附剂。由于变压吸附制氧工艺流程已经较为先进可靠,较之吸附剂研究难以再有大的突破,为此,国内必须更加注重新型高效制氧吸附剂的研制和对国外

新型吸附剂的引进。为了更全面和准确地研究制氧吸附剂的发展状况,笔者通过文献调研,整体上把握了变压吸附制氧技术,主要介绍了目前使用最多的制氧吸附剂及其最新发展状况,从而为变压吸附制氧技术的进一步应用及制氧吸附剂的进一步研发提供参考。

1 变压吸附制氧技术

1.1 原理方法

变压吸附制氧技术是通过物理吸附的方法分离空气制取氧气,目前使用最多的吸附剂是沸石分子筛(zeolite molecular sieve),而且沸石分子筛是一种极性吸附剂。空气中的主要组分是氮气和氧气,氮气和氧气都有四极矩,且氮气的四极矩要比氧气的大得多,由于它们与沸石分子筛之间的相互作用,使得氮气在沸石分子筛上的吸附能力比氧气强。在等温条件下,加压空气通过吸附塔内的沸石分子筛时,氮气的平衡吸附量比氧气的增加得多;当压力降低时,氮气的平衡吸附量比氧气的减少得多。利用制氧分子筛的这一特点,采用2个或2个以上的吸附塔进行加压吸附、减压解吸的循环操作过程便可连

续生产氧气^[6]。

1.2 流程特点

变压吸附制氧技术分为高压吸附常压解吸(PSA)、常压吸附真空解吸(VSA)和低压吸附真空解吸(VPSA)3种工艺流程。上述3种工艺流程工艺原理相同,仅工作压力不同。

变压吸附制氧流程主要有两塔、三塔、四塔3种形式。最初的变压吸附制氧生产规模小,一般采用两塔工艺,后来为了节能和扩大规模,逐渐开发出了多塔工艺。随着新型制氧吸附剂的研发和制氧设备加工技术的提高,又逐步向两塔工艺回归^[7]。这是由于采用两塔工艺时,当其中一塔进行加压吸附时,另一个塔进行减压解吸,2个塔相互协作,在最短时间内完成吸附和解吸,吸附剂的利用率最高。两塔吸附流程的缺点是氧收率比较低,只有30%,能耗水平上不如多塔流程,但这种工艺流程简单,操作容易,可靠性高,是目前变压吸附制氧采用最多的流程。国内外变压吸附制氧设备供应商长期的实践表明,两塔流程的长期运行成本最低。其中VPSA流程的能耗最低,并且工艺先进、装置稳定、经济,代表着变压吸附制氧的发展趋势。

2 变压吸附制氧吸附剂

2.1 吸附剂的分类

根据变压吸附对气体组分的分离机理,吸附剂可以分为动力学选择性吸附剂和平衡选择性吸附剂。前者(如碳分子筛)是根据吸附质分子在吸附剂微孔中扩散速率的差别进行分离的,而后者(如沸石分子筛)则是利用吸附质分子在吸附剂孔隙中作用力的大小来进行分离的^[5]。

早期工业上变压吸附制氧所采用的吸附剂主要是碳分子筛和沸石分子筛。通过对变压吸附制氧工艺的研究,发现使用碳分子筛制氧的效果并不好,所得富氧的纯度较低(一般体积分数不超过95%,余下的5%为氩气)^[8],所以当前工业上已经很少使用碳分子筛制氧。目前市场上应用最多的制氧吸附剂是沸石分子筛,属于平衡选择性吸附剂,其中包括X型沸石(LiX、NaX、CaX)和A型沸石(CaA)^[9]。

2.2 沸石分子筛

沸石分子筛实质上是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,主要由硅铝通过氧桥连接形成骨架结构,基本结构单元是4个氧阴离子围绕1个较小的硅或铝离子而形成的四面体。钠离子或其他阳离子的作用是补充铝氧四面体正电荷的不足。每一个氧

阴离子又分别被另一个铝氧或硅氧四面体共用,使晶格三维延伸。晶格中暴露的阳离子使沸石分子筛具有更强的吸附能力,这些阳离子起着局部端正电荷格点的作用,对极性分子的阴端进行静电吸引^[10]。改变沸石分子筛中的阳离子种类是改变吸附剂吸附性能的重要方法之一^[11]。

沸石分子筛中阳离子的改变是通过离子交换反应完成的,该反应一般在水溶液中进行,也可以采用非水溶液离子交换法(一般使用有机溶剂)或者采用熔融盐交换法对沸石分子筛中的阳离子进行改性。在一定温度下,将待交换的沸石分子筛(一般为Na沸石)与待交换的金属盐溶液接触,分子筛中的阳离子即与金属盐溶液中的阳离子进行交换。为了得到一定的交换度,可以在特制的交换器中(常用固定床)进行连续交换或在一般的容器中进行多次交换。为了交换完全,常常需要进行中间焙烧的过程,使得晶格中的阳离子重新分布到容易交换的位置上,以便于下一步交换。一般情况下,阳离子交换并不会对沸石分子筛的骨架结构产生很大影响,但可以显著改变沸石分子筛的吸附性能。目前对变压吸附制氧吸附剂的改性也主要集中在离子交换改性上^[12]。

2.3 吸附剂的发展

沸石分子筛对氮气的吸附容量和氮氧分离系数是决定变压吸附制氧装置规模和技术经济指标的最关键因素。因此,对制氧吸附剂的研究应该着眼于提高和改善吸附剂对氮、氧的选择吸附性能。变压吸附制氧已经由最初使用CaA沸石分子筛转为使用CaX型、NaX型分子筛,再到后来使用氧回收率高、能耗大大降低的高锂低硅铝X型LiLSX分子筛。

5A(CaA)分子筛和13X(NaX)分子筛是通用型分子筛,可以用于变压吸附制氧,截至20世纪90年代末,采用CaA、NaX型分子筛的制氧装置占据了市场的主导地位。但是,它们的氮气吸附量小,进行变压吸附时,氧气的吸附量较高,氮氧分离系数较小,氧气回收率较低。经过Ca²⁺置换后得到的CaX型分子筛氮气吸附量虽然有所提高,但是氮氧分离系数仍然较低,一般在3左右^[10]。

经过Li⁺离子改性的NaX型分子筛(即LiX分子筛)空气处理能力大,氧收率高。在同等制氧规模时,LiX分子筛用量少,所需空气量少,所需静设备的尺寸小,动设备的负荷小。这是因为Li⁺在所有的金属离子中半径最小,有较高的电荷密度和很

高的极化率,所以 Li^+ 与 N_2 的作用力更大,经过 Li^+ 改性的 13X 分子筛具有更强的吸附性能,是目前变压吸附制氧吸附剂中性能最好的^[9]。LiX 分子筛的另外一个优点是最优操作压力比更低(即吸附压力与解吸压力之比),而操作压力比是决定变压吸附制氧能耗的一个重要因素,工业上常用的操作压力比 ≥ 4 。

近年来,由于诸多问题,5A 分子筛和 13X 分子筛已趋于淘汰,而随着人们对于沸石分子筛改性研究的深入, LiX 分子筛开始逐步占据市场的主导地位^[13-14]。

1989 年,美国 Prexair 公司采用 LiX 分子筛的 $700 \text{ m}^3/\text{h}$ 制氧装置在加拿大投入运行,标志着变压吸附制氧技术进入新的发展期。随后,世界各国掀起了一场研究 LiX 分子筛的热潮。国内对 LiX 分子筛的研究也初现成果,1995 年,北京大学化学学院开始研发新型制氧分子筛,并于 1997 年在实验室条件下成功研制出 LiX 分子筛。2000 年,北大先锋科技有限公司 LiX 分子筛生产线投产,并批量生产 LiX 分子筛。

国内生产 LiX 分子筛的厂家逐年增加,并且已宣布可以生产 LiX 分子筛的制造商对有关分子筛的性能数据也开始对外公布。例如,北大先锋科技有限公司开发的 PU-8 型分子筛综合性能达到国际先进水平,它不仅具有较高的氮气吸附容量(常温常压下为 22 mL/g ,是传统制氧分子筛的 2~3 倍)、氮氧分离系数(是传统制氧分子筛的 2~3 倍)和氧收率(为 66%~68%,比传统制氧分子筛高 40% 以上),而且能耗低,解吸速率快,有良好的耐磨性和较低的含水率。

2.4 技术难点

通过文献调研可以了解到,制备 LiX 分子筛有 3 个技术难点:①制备硅铝摩尔比 1~1.25 的 NaX 型原粉。② Li^+ 离子在 NaX 型分子筛的离子交换比较困难,吸附性能优良的 LiX 型分子筛, Li^+ 的交换度 $\geq 95\%$,且交换度越高越好。③ Li^+ 是较贵重的金属离子, Li^+ 的回收率低,制造 LiX 分子筛的成本高^[9],需要先进的回收技术提高 Li 的回收率。为更好地解决这 3 个技术难点,笔者认为国内掌握这 3 个先进技术的厂家可以强强组合,互相引进先进技术,共同研制更高效的制氧吸附剂。

2.5 吸附剂的组合

在吸附塔内一般至少需要填装 2 层吸附剂^[15],第一层吸附剂为预处理吸附剂,靠近吸附塔的进料

口,主要用于除去进料空气中的 CO_2 和 H_2O ^[16]。常用的预处理吸附剂为活性氧化铝,但是,在使用时活性氧化铝与其他吸附剂的接触面上会产生一个低温区,通常称为“冷点”^[17]。冷点对吸附过程有严重的影响,会使塔的优化设计在实际工艺中失败。实际应用中,为降低冷点对吸附过程的损害,最常用的方法是使用恰当的吸附剂组合,如在床层的进料端用 NaX 型分子筛代替活性氧化铝,因为它比活性氧化铝具有更高的氧、氮吸附容量和吸附热。第二层吸附剂称为主吸附剂,靠近吸附塔产品出口,主要作用是分离氮气和氧气,通常选用具有优先吸附氮气的沸石分子筛。

3 结语

为提高变压吸附制氧产率、降低制氧能耗,研发制氧吸附剂应从 2 个方面进行,一是提高吸附剂性能,二是降低吸附剂成本。以后研发新型的吸附剂从这 2 方面入手的同时,还应寻求一种新型高效的制氧吸附剂,以实现吸附剂性能的突破。

各个工业领域对氧气需求量的日益增加,变压吸附制氧技术的不断提高,特别是国内 LiX 分子筛的研制成功,使该技术有了更加广泛的应用前景,并促进我国变压吸附制氧技术快速发展,使我国的变压吸附制氧市场具有更大的发展空间。

参考文献

- [1] Yang R T. Adsorbents: Fundamentals and applications [M]. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
- [2] 王维妍. 变压吸附法富氧实验装置的研制及空分过程实验 [D]. 沈阳: 东北大学, 2006.
- [3] Voss C. Applications of pressure swing adsorption technology [J]. Adsorption, 2005, 11(1): 527-529.
- [4] Santos J C, Portugal A F, Magalhães F D, et al. Optimization of medical PSA units for oxygen production [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(3): 1085-1096.
- [5] 杨 R T. 吸附法气体分离 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [6] 韩光瑶, 唐伟, 刘世合. 变压吸附制氧在冶金行业中的应用 [A]. 见: 中国金属学会 2004 年全国炼铁生产技术暨炼铁年会议论文集 [C]. 北京: 中国金属学会, 2004: 762-768.
- [7] Nikolic D, Kikkides E S, Georgiadis M C. Optimization of multibed pressure swing adsorption processes [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48(11): 5388-5398.
- [8] 叶振华. 化工吸附分离过程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [9] 童东绅, 周春晖, 葛忠华, 等. 气体分离用变压吸附剂的研究进展 [J]. 化工生产与技术, 2004, 11(2): 16-20.
- [10] 刘世合. 变压吸附制氧技术现状 [J]. 气体分离, 2008, 23(1): 4-14.

20世纪80年代 Medoll^[6]提出了超临界水氧化技术(SWCO),利用超临界水作为反应介质和有机溶剂,在富氧的条件下有效地将有机物氧化为液体或 N_2 、 H_2O 、 CO_2 等分子质量较小的气体。水热技术则与超临界水氧化技术不同,是在缺氧的条件下分解有机物。由于水热技术能够在特定的压力和温度下高效地将生物质转换成液体、气体、固体产物,近年来受到了研究者的持续关注。基于不同的操作参数,生物质经水热处理后会得到产率比不同的目标产物。由此将生物质水热技术分为生物质水热液化、生物质水热气化、生物质水热炭化3大类。Elliott等^[7]研究了水热终温、加热速率、生物质种类等因素对湿生物质水热后重油产率及组分的影响。Sevilla等^[8]在170~240℃对纤维素和糖类进行了水热炭化处理,从而获得了炭质材料。Gao等^[9]将水葫芦和稻草在温度为300℃时在间歇式反应器中对其进行水热液化处理,并在温度为220℃时对其进行水热炭化处理,以此来研究主要产物的物理化学性质。

2 生物质水热技术的应用现状及进展

2.1 生物质水热气化技术

生物质水热气化技术是近年来发展起来的一种高效率制氢技术,反应温度通常为400~700℃,压力为16~35 MPa。相比于传统的热化学循环反应,超临界水热气化制氢显著地简化了反应流程,降低了反应成本^[10]。其产物中的 H_2 体积分数可达到50%以上,并且在此反应过程中不会产生焦炭、焦油等二次污染物。另外,含水量高的湿生物质可以直接气化,省去了能耗较高的干燥过程。其气化过程的主要反应有蒸汽重整反应、水气变换、甲烷化等反应。根据工艺形式的不同,生物质水热气化可以分为连续式、间歇式和流化床3种主要工艺。连续式适用于研究气化制氢特性、气化过程中的动力学特性;间歇式反应器装置相对简单,适用于几乎所有的

反应物料,可用于研究生物质气化制氢的机理和催化剂的筛选。流化床工艺得到的气体转化率相对较高,焦油含量低,但是工艺成本较高,设备复杂不易操作。

东京科技大学、日本东京大学、广岛大学等高校的多位教授经全面分析比较后表明,超临界水气化技术在经济性上比传统的生物质厌氧发酵、裂解、热解等气化技术有显著的优势^[11]。在超临界水气化的过程中,由于 CO_2 能被高压水所吸附,可实现与 H_2 的初步分离。由此得到的高压富氢气体可在高压下与膜分离及变压吸附技术进行集成,实现 CO_2 的富集分离、 H_2 的提纯和资源化利用。当此气体作为发电电池的燃料时,能够大幅地提高系统能量的综合利用率。夏威夷大学、日本东北大学、美国太平洋国家实验室、德国卡尔斯鲁厄研究中心等对超临界水气化的操作参数的影响、反应机理、催化剂、反应装置等方面进行了实验研究与理论分析并取得了显著的进展。近几年美国的GA公司正在筹建1套40 t/d的超临界水气化制氢的示范装置^[12]。

2.2 生物质水热液化技术

生物质水热液化主要是以水为反应介质,生物质为原料,经热解液化制取生物油的热化学转换过程^[13],通常反应温度为270~370℃,压力为10~25 MPa^[14],在此状态下水为液态,水在反应中既是重要的反应物又充当着催化剂,其主要产物有生物油、焦炭、水溶性物质及气体。生物质水热液化的实质是木质素、纤维素和半纤维素这3大组分的解聚和脱氧过程,木质素、纤维素、半纤维素被降解成低聚体后再经过脱羟基、脱水脱羧及脱氧形成小分子化合物,最后这些小分子化合物经过缩合、环化及聚合等二次反应生成新的化合物^[15],如图1所示^[16]。

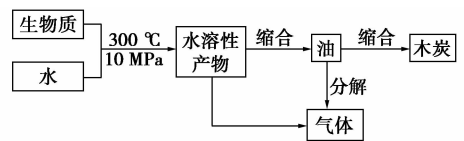


图1 水热液化反应路径

(上接第25页)

- [11] Cavenati S, Grande C A, Lopes F V S, et al. Adsorption of small molecules on alkali-earth modified titanosilicates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121 (1/2/3): 114 - 120.
- [12] 陈连璋. 沸石分子筛催化[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1990.
- [13] 刘应书, 王曦. 微型变压吸附制氧机吸附剂的选择[J]. *低温与特气*, 2011, 29(3): 4 - 7.
- [14] Rama Rao V, Farooq S, Krantz W B. Design of a two-step pulsed

pressure-swing adsorption-based oxygen concentrator [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(2): 354 - 370.

- [15] Lü Y, Doong S J, Bülow M. Pressure-swing adsorption using layered adsorbent beds with different adsorption properties: II - experimental investigation [J]. *Adsorption*, 2005, 10(4): 267 - 275.
- [16] Xiao P, Zhang J, Webley P, et al. Capture of CO_2 from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption [J]. *Adsorption*, 2008, 14(4/5): 575 - 582.
- [17] 王啸. 非等温变压吸附空分制氧过程的计算和优化[D]. 南京: 南京工业大学, 2003. ■