

从气体中获取汽油的 活性炭吸附法

苏联 Н.Д.格里采夫著

石油工业出版社

苏联石油工业部
全苏天然气研究所

从气体中获取汽油的 活性炭吸附法

苏联 H·И·格里采夫著

汪 驥 張兆蘭譯

石油工业出版社

內 容 提 要

本書是作者根据許多次的研究和經驗，詳細地叙述了影响活性炭吸附能力的各种因素及气体汽油工厂各种产品的性質。書中推荐了用活性炭吸附法自含油天然气中回收汽油的最合理的工艺技术，并簡單介紹活性炭吸附法的流程。

本書适于科学研究工作者，及从事石油、气体与化学工業的工程技术人員使用。

Н. Д. ГРИЦЕВ

УГЛЕАДСОРБЦИОННЫЙ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗА

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1950年列宁格勒版翻譯

統一書号: 15037·249

从 气 体 中 获 取 汽 油 的

活 性 炭 吸 附 法

汪 驥 張兆蘭譯

石油工業出版社出版(地址: 北京六鋪炕石油工業部十号楼)

北京市書刊出版業書號證可證出字第083号

北京市印刷一厂排印 新华書店發行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張3 $\frac{2}{3}$ * 79千字 * 印1—1,400册

1957年4月北京第1版第1次印刷

定价(11)0.80元

序

以活性炭吸附法自石油(天然)气体中回收气体汽油,早在第一次世界大战末期已为人所熟知。薩那札洛夫教授(М. Х. Шахназоров)的著作“自天然气中回收汽油的吸附法”(Извлечение бензина из природных газов адсорбцией),斯密尔諾夫教授(А. С. Смирнов)的“气体碳氢化合物工艺学”(Технология углеводородных газов)与司傑潘諾夫工程师(Н. Г. Степанов)的“燃料的普通化学工艺学”(Общая химическая технология топлив)等書,都曾对这种回收气体汽油的方法作过一般性的介紹。

但这些作者,对于回收气体汽油的活性炭吸附法的基本流程的描述,都未能很确切而詳細地反映出在苏联現有的各种方法和設備,甚至是他們所引用的那些各自在結構上有那些特征。

苏联吸附工厂的操作經驗証明,新的工作人員能較容易而迅速地掌握活性炭吸附裝置的操作。在掌握这种操作方法以及在以后的工作中最大困难,在于闡明那些自含油天然气中回收汽油时影响过程效率及稳定性的原因;由于錯誤地認為,这些原因并不能給予工厂严重的影响,使得它們在長时期內未能消除。

工作人員經常地把几乎所有的缺点,解釋为活性炭的質量問題和所处理的含油天然气質量不好或气量不足等原因。那些决定于工厂操作的因素,如活性炭含水量过高,吸附时的温度过高,气体中空气含量过高,以及活性炭的吸附負荷等等,却未給予注意,或者認為这些都是次要的因素。

为了指出这些因素对自含油天然气中回收重質經效率的影响,作者进行了一系列的研究,并得到了这些經的定量的吸附性質。所得到的實驗室結果,显然不会和在工厂条件下的結果絲毫不差地互相符合,可是無疑的,所得到的規律仍不会失其正确性。由此可以認為,所完成的工作不但在石油气体加工为气体汽油和液化气体时有用,同时也有助于其他工業部門以活性炭回收經的蒸汽及气体。

除此以外,本書还介紹了加工含油天然气的更有效的多段吸附法。这方法已在實驗室中得出結果,并已应用在工業生产中。

关于气体汽油工厂所应用的活性炭質量的研究,为的是給我們生产活性炭的工業部門的工作指出方向,使它們能生产出滿足祖國活性炭吸附工厂工艺技術要求的活性炭。

目 录

序

第一章 概論	1
活性炭吸附工厂的流程	1
工厂的工艺技术规范	8
第二章 影响气体汽油吸附的因素	14
活性炭质量的影响	14
活性炭湿度的影响	22
活性炭温度的影响	38
气体中含有空气的影响	47
含油天然气的组成	53
第三章 气体汽油工厂的产品	59
粗气体汽油	59
商品气体汽油	66
气体汽油的化学族组成	70
气体汽油的馏分组成	76
液化气体	83
废气(加热用的气体)	87
第四章 含油天然气的多段活性炭吸附	96
实验室的试验	96
二段吸附流程	100
三段吸附流程	101
多段吸附时, 气体流速之改变及对提取量的影响	102
含油天然气多段吸附的工业试验	106
附录: 向活性炭吸附气体汽油工厂推荐的工艺	
技术规范	115
文献	118

第一章 概 論

活性炭吸附工厂的流程

几乎每种活性炭吸附裝置的結構特征都不相同，例如吸附罐的高度和橫截面积，吸附罐自动开閉閥的控制系統以及吸附廢气、空气、蒸汽等的分配管头的配置等等都各个不同。

現有設備虽然其間各有差異，然而并不影响到其共同的目的——自含油天然气中回收稳定汽油。

吸附工厂是否装备有气体压缩和汽油稳定設備，对于自含油天然气中回收的气体汽油的質和量有着極重要的影响。从原料合理加工的观点来看，这些設備都是很重要的。

气体汽油稳定裝置可以每个工厂建立一个，也可以几个工厂共同使用，它的作用是将粗气体汽油分为蒸汽压为 800—1000 毫米汞柱的气体汽油和丙烷-丁烷馏分（液化气体），以及分別获得丙烷及丁烷。

本章将介紹装备有压缩及稳定裝置的、有 12 个吸附罐的吸附气体汽油工厂。

这种工厂的操作可分为四个步骤，这四个步骤对于任何活性炭吸附工厂都是相同的，即是：1) 吸附过程——活性炭被烃类饱和；2) 蒸脱过程——以过热水蒸汽蒸脱被吸附的馏分；3) 干燥过程——以热空气进行活性炭的干燥；4) 冷却过程——以冷空气进行冷却。

吸附車間冷凝系統中所不能冷凝的輕質烃的蒸汽經由上

述工厂被加工为压缩汽油，并且进而分离为稳定的气体汽油和液化气体。工厂的流程列示于圖 1 中。

如流程图所示，富含油天然气（即未经活性炭吸附的含油天然气），从四个压缩站沿 12 吋导管，在 80—100 毫米汞柱压力下进入三个并联的内装焦炭的过滤器 13、14、15。除去了灰塵、油滴及水分后的气体经过气体流量计 16，进入吸附車間的 10 吋分配管头。

吸附車間分为两部分，每部分各有 6 个吸附罐（1—6 及 7—12），有两套装配在分配管头上的自动开闭閥系統。在必要时可借这些开闭閥將半数的吸附罐隔斷不用。

富含油天然气通过分配管头、由吸附罐的下端进罐，并穿过活性炭層。每个罐內裝有 2300—2500 公斤活性炭，放在罐的圓柱部分的陶磁托板上。

在活性炭表面进行着含油天然气中烃类的吸附，被吸附的烃中有丙烷、丁烷，而主要的是戊烷以及更重的烃。

如所週知，当含有甲烷及其同系物的富含油天然气吸附完畢之后，罐下部的炭（吸附罐的气体入口为下方）吸附了最重的烃，中部则为較輕的或中間的烃，而上部则为最輕的烃。此时假定全部活性炭都均匀地被饱和。采用工厂操作的气体流速及活性炭的吸附負荷时，上面所述的烃在炭層內分佈的情形，在实验室的条件下已被証实。

为了驗證上述的規律，曾自六个工業吸附罐中，沿水平及垂直方向取出已饱和的活性炭样品进行了分析，样品經蒸脫后所得的結果列于表 1 中。

所列的結果指出，工厂“A”及“Г”無論沿吸附罐的軸向

在工業吸附罐中吸附后的活性炭样品的蒸脫結果 表 1

样品编号	在吸附罐中取样的位置	蒸脱产品, %		炭吸附 量, %	炭含水 量, %
		汽油蒸汽	气 体		
工厂“A”					
	轴向:				
1	罐下部	—	100	0.3	28.1
2	罐中部	—	100	0.1	30.9
3	罐上部	—	100	0.4	43.1
工厂“B”					
	轴向:				
1	罐下部	—	100	2.0	2.0
2	罐中部	—	100	1.5	5.0
	对角向:				
1	罐下部	—	100	1.8	1.7
2	罐中部	—	100	1.7	6.0
工厂“B”					
	轴向:				
1	罐下部	—	100	1.1	0.6
2	罐中部	—	100	1.4	0.5
工厂“Г”					
	轴向:				
1	罐下部	61.5	38.5	2.0	6.0
2	罐中部	—	100	0.8	2.2
3	罐上部	—	100	0.5	1.8
	对角向:				
1	罐下部	94.7	5.3	4.3	0.4
2	罐中部	—	100	2.0	2.0
3	罐上部	—	100	0.5	3.0
工厂“Д”					
	轴向:				
1	罐下部	40.1	59.1	2.9	0.7
2	罐中部	—	100	1.2	0.4
3	罐上部	10.3	89.7	0.9	1.02
	对角向:				
1	罐下部	28.7	71.3	2.3	1.6
2	罐中部	5.0	95.0	1.5	1.1
3	罐上部	—	100	1.0	6.0

或对角向所取的样品，都能符合于上述的规律，而由“B”、“B”和“Д”工厂所得的数据则不能和规律相符合。后者之原因可解释为：某些吸附罐里活性炭堆积过紧，因此在吸附时妨碍了气体和全部的活性炭表面接触，在这种情况下，气流只在阻力最小的地方通过。

为了消除这些影响，吸附罐里的活性炭每年须破碎一、二次，并經筛选以得到同一碎度的炭粒。

除去汽油后的气体（或者称为废气）中重质烃类的含量已不多，但是仍含有大量的丁烷、丙烷及几乎全部的乙烷和甲烷。废气自吸附罐上端逸出，进入废气管头，而由此再送往工业热力系统。

这就结束了活性炭饱和或者以活性炭自含油天然气中吸附汽油的步骤。

在饱和以后，自吸附罐上端通入过热水蒸汽，从活性炭中蒸脱气体汽油（脱附或蒸发）。

蒸脱的“气体汽油”的烃类和水蒸汽一起自吸附罐的下端进入 10 吋的接受管头，由此再进入冷凝器 17—21（图 1）。

气体汽油蒸汽混合物在两段管式冷凝器内进行冷凝，冷凝产物则分别以分离器 22 和 23 加以收集，在 I 段冷凝的产物主要是水和重质烃。

所谓的“活性炭”汽油^①再由分离器流入逆流套管冷却器 25、26，然后經由指示信号灯入计量器 29、30。随着汽油积存到一定的量，再由计量器送往油槽。

在 II 段分离器内未能冷凝的烃则由一定的导管送入气柜

① 即是活性炭自气体中所提取到的汽油。

48。至此，蒸脫(蒸發)过程或取得“活性炭”气体汽油的步骤便告結束。所得到的汽油按其性質和稳定的气体汽油相近。

經過蒸脫后的活性炭含有大量水分，因此須进行干燥处理，干燥时所用的空气預先在蒸汽加热器(换热器)35—39內被加热到 $120-130^{\circ}\text{C}$ 。空气借安装在吸附車間附近的小厂房內的鼓风机34送入换热器，然后进入位于吸附罐下方的10吋空气分配管头。热空气通过分配管头自吸附罐下端入罐，將使残留在活性炭表面的水分蒸發并將其帶出罐外。空气导出管管徑为14吋，位于吸附罐的上方。活性炭在干燥后便开始冷却。

为使已經活化的活性炭冷却，亦將由此送風机进行鼓風，冷却用的空气經由位于吸附罐下方的14吋冷空气管头，然后入罐。

当活性炭經過冷却及补充的干燥后，空气將通过同一14吋管路放空。

活性炭經過冷却步骤后，回收“活性炭”气体汽油及再生活性炭(准备为下一週期的吸附)的整个过程便告結束。

进行上述工艺操作的同时，在蒸脫时送往气櫃48的輕質烴則用二段压缩机40抽送，它們經I段压缩到4大气压，經II段压缩到18大气压。气体經過压缩，并且分別經過I、II段逆向冷却器(套管式)27、28冷凝后，于是就有压缩的气体汽油分离下来。

冷凝后的压缩气体汽油流入了相应各段的高压分离器(容器)。分离器与容器为同一設備。

高压容器里的压缩气体汽油在17大气压下流入混合槽

62、63，与此同时，“活性炭”气体汽油亦由蒸汽泵打入混合槽中。由此得到了粗气体汽油，此后并进行稳定处理。汽油稳定流程列示于圖 2。

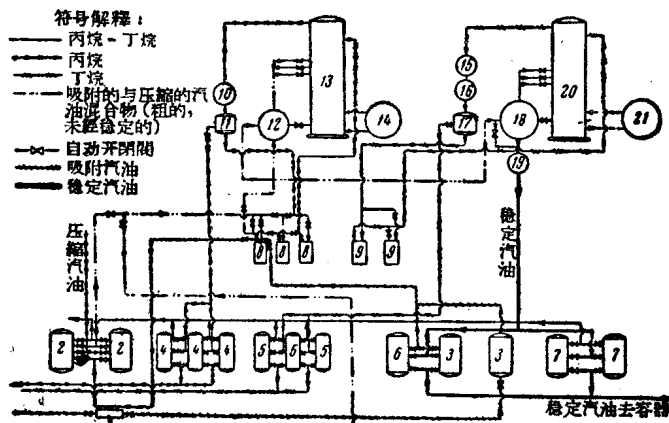


圖 2 穩定汽油的工艺流程

1—蒸汽泵；2—吸附汽油及压缩汽油混合槽；3—吸附汽油槽；4—丙烷貯槽；5—丁烷貯槽；6—7—穩定汽油槽；8—丙烷泵；9—丁烷泵；10—丙烷冷凝器；11—丙烷收集器；12—原料换热器；13—丙烷塔；14—丙烷塔再沸器；15—丁烷冷凝器；16—丁烷冷却器；17—丁烷收集器；18—丁烷塔换热器；19—穩定汽油冷却器；20—丁烷塔；21—丁烷塔再沸器。

作为稳定裝置的原料的活性炭气体汽油及压缩汽油的混合物，最先是由泵送入换热器12。在换热器中，粗气体汽油和丙烷塔塔底的产品进行热交换而被加热到 90°C ，然后进入丙烷稳定塔13的中部塔盤。丙烷塔共有22層泡罩式塔盤。輕質經类在塔內汽化并往塔頂上升；較重的經主流則向下流，并自穩定塔底部的塔盤流入再沸器14。

气体汽油在再沸器中由間接水蒸汽加热，而后再进入塔下部，由此最輕質經再次分离，以汽态升向塔盤。最重的經將

被冷凝下来，可是汽态烃的主流则和由原料油分离出来的蒸汽混和在一起上升。

丙烷稳定塔的操作必需保持下列条件：

塔内压力.....	14大气压
塔顶温度.....	40°C
由中部塔盘进入的原料油温度.....	90°C
塔底温度.....	120°C

丙烷和更轻的烃自塔顶分出，其温度为 40°C，将进入冷凝器 10 冷却至 23—25°C，然后进入收集器 11。

收集器里的部分液态丙烷经常由泵送向丙烷塔以作回流之用，而其大部分则被送往贮槽 4。

丁烷和更重的烃自塔底流出，温度为 120°C，将进入丙烷换热器，其部分热量则转给原料油，然后在 45—48°C 下进入丁烷塔 20 的换热器 18。

在丁烷塔的换热器中，利用稳定的气体汽油成品的热量将液体加热到 92°C，以后液体将进入丁烷塔。丁烷塔共有 24 层泡罩式塔盘。

丁烷塔的操作必需保持下列条件：

塔内压力.....	8 大气压
塔顶温度.....	60°C
塔底温度.....	135°C

丁烷与部分丙烷蒸汽自塔顶馏出，经过两个串联的冷凝器后，再进入收集器 17。部分丁烷用于塔之回流，而大部分则由收集器转送往贮槽。

稳定气体汽油自塔底流入换热器，再入冷却器 19，冷却后送往油槽 7。

工厂的工艺技术规范

装备有 12 个吸附罐的气体汽油吸附车间的技术规范规定：必须准确地调节气体、蒸汽、空气和水的操作温度及压力，严格地控制其通过量以及每一吸附週期各操作步骤的时间。

按照所拟制的图解，工厂全部操作週期历时 180 分钟。按各个操作步骤，时间的分配如下（以分计）：

1. 吸附(饱和).....40
2. 蒸脱(气体汽油蒸脱).....30
3. 活性炭干燥.....80
4. 活性炭冷却.....30

在一晝夜之間，12 个吸附罐同时进行各操作步骤的数目分配如下：

1. 进行吸附的.....2 或 3 个罐
2. 进行蒸脱的.....2 个罐
3. 进行活性炭干燥的.....5 或 6 个罐
4. 进行活性炭冷却的.....2 个罐

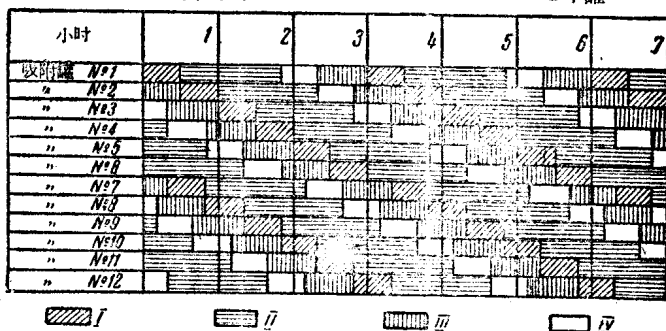


圖 3 12 个吸附罐工厂操作示意图
I—蒸脱；II—干燥；III—吸附；IV—冷却。

12个吸附罐在24小时内共計蒸脫96次。

吸附罐全部操作週期內各步驟的互相更換循照圖3所示。

根据平均数据，工厂每天加工63670标准立方米的烃类气体，其平均馏分組成(克/标准立方米)如下：

甲烷	546.6
乙烷	131.8
丙烷	109.1
異丁烷	38.1
正丁烷	67.3
戊烷及其以上烃类	154.1

共計 1047.0

因为气体中含有45.5%的空气和0.2%二氧化碳，所以每天通过工厂吸附罐的含空气的混合气体將是117219标准立方米，或者是4884标准立方米/小时。

当吸附罐的直径是2.1米时，吸附时的混合气的流速將为0.6—0.7升/平方厘米·分，或为0.10—0.11升/平方厘米·秒。

工厂每天蒸脫96次，相应的活性炭重量为252.4吨，其所回收的烃佔混合气的百分体积計为：(%)

按甲烷以上全部烃类計	26.0
按丙烷以上烃类計	9.2
按由活性炭实际所吸附的烃类計(C_3 及以下的烃由吸附而回收的%)	
C_3 —34.7%; $i-C_4$ —70.9%; $n-C_4$ —75.7%; C_5 及其以上—98.6%)	6.9

活性炭層高度为1.7米，气体通过时的实际阻力消耗达到20毫米汞柱。

进入吸附的含油天然气的温度为 $20-25^{\circ}\text{C}$ ，压力在 60—80 毫米汞柱之間。

当气体开始进入吸附罐时，活性炭的温度为 $50-65^{\circ}\text{C}$ ，而由于吸附热將升高 $5-7^{\circ}\text{C}$ 。吸附后的废气离开吸附罐时的温度常达 $50-55^{\circ}\text{C}$ 。

工厂中用 $230-250^{\circ}\text{C}$ 的过热水蒸汽进行蒸脱，鍋爐压力为 8 大气压。

鍋爐房离吸附車間約 80—100 米，蒸汽由 5 吋的保温管送往吸附罐。在管道中蒸汽温度下降了 $20-30^{\circ}\text{C}$ ，压力降低 1 大气压。在吸附罐里蒸汽压力为 0.6 大气压。蒸汽气体汽油混合物离开吸附罐的温度为 $110-120^{\circ}\text{C}$ 。每一蒸脱过程中，一个罐消耗約 870 公斤水蒸汽，即相当于 1 公斤粗气体汽油消耗 5 公斤水蒸汽。

对工厂正常蒸脱后的活性炭的水分含量的檢驗指出，含水量一般在 1.5—4.3% 間。当鍋爐的压力下降，蒸汽温度降低到 $170-190^{\circ}\text{C}$ 时，即会發生水蒸汽在吸附罐內冷凝的現象，因而使烃的蒸脱不能完全，此时活性炭的含水量將可增加至 25—35%。如繼續以更饱和的水蒸汽蒸脱时，活性炭的含水量可达到 50%。

根据工厂的实际观察和試驗室的試驗結果，可以确認為：如果在蒸脱时过热蒸汽能在 $230-250^{\circ}\text{C}$ 下連續地进入吸附罐，且維持足够的蒸汽量，那末活性炭所殘留的水分將會很低，以至可以省去干燥步驟。

在工厂里，活性炭用預先在(蒸汽)加热器內加热至 $120-130^{\circ}\text{C}$ 的热空气进行干燥。

空气由鼓風机(鼓風能力为每时 16000 立方米空气)送入

14吋管道，一个吸附罐在 80 分鐘內共压进压力为 60 毫米汞柱的空气 3000 立方米，約合 1.1 立方米空气/公斤炭。干燥结束时，活性炭的温度降到 $60-70^{\circ}\text{C}$ 。

活性炭經干燥后，即进行空气冷却，这里用的空气的温度随着季节的变化波动在 -15 至 $+25^{\circ}\text{C}$ 之間。冷却用的空

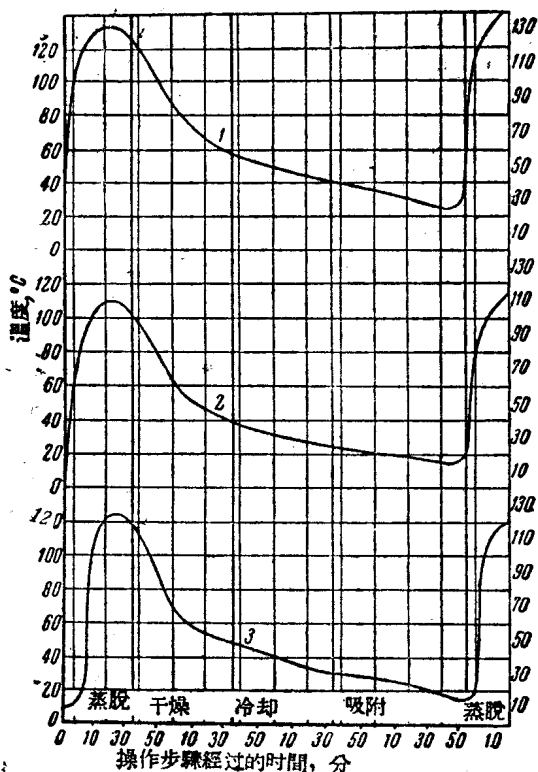


圖 4 在整个操作週期中吸附罐中活性炭的温度变化曲綫
1—吸附罐上部；2—吸附罐中部；3—吸附罐下部。

气亦由鼓風机供給。在 30 分鐘的冷却時間內，約有 1000 立方米空气进入罐內，可使活性炭的温度降至 45—50°C。

在圖 4 中列示了另一工厂吸附罐在整个吸附週期中活性炭的温度变化曲綫。

不論在干燥及冷却的时间內，都必需除去活性炭所含的水分。在正常操作情況下，工厂活性炭的平均含水量在 2—6% 之間。含有以上水分的活性炭对苯的吸附活性为 40%，完全能适应于目前对提取含油天然气中的全部重質烴及液态气体(丙烷-丁烷馏分)的要求。

工厂的二段气体压缩設備的技术规范就簡單多了。

如以上所指出，蒸脫产品中的丙烷-丁烷馏分，不能在吸附車間的冷凝系統冷凝下来，而进入了湿式气櫃。气櫃的操作压力为 160 毫米水柱。

在工厂里丙烷-丁烷馏分的組成决定于冷凝系統的情况(水垢的生成)及冷却水的温度等等。而水温首先是受季节变化的影响。

試驗确定，丙烷-丁烷馏分的組成变化一般在下列范围之內(体积%)：

空气.....	17—26
二氧化碳.....	0.7—1.0
烴.....	72—82

烴的比重波动在 1.326 到 1.764 之間(空气比重为 1)。

上述气体中烴的組成为(克/标准立方米)：

甲烷.....	134—294
乙烷.....	44—118
丙烷.....	253—340