

孔祥芝 著

孔祥芝论文选集

——特种气体与研制



中国石化出版社

孔祥芝论文选集

——特种气体与研制

孔祥芝 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本论文选集着重叙述特种气体的研制及其应用等。共两篇,即石油化工气篇和电子化学品气篇,内容为特种气体工业技术的研究与开发乃至吸附平衡、吸附动力学、汽-液平衡等相关理论。

本书可供特种气体研制、石油化工、微电子、光导纤维、环境保护等行业的技术人员、科研人员阅读,也可供有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

孔祥芝论文选集:特种气体与研制/孔祥芝著. —北京:中国石化出版社,2000

ISBN 7-80043-842-2

I. 孔… II. 孔… III. 气体,特种-研制-文集
IV. TQ117-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 02074 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

东远先行彩色图文中心印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 32 开本 6 印张 132 千字印 1—1000

2000 年 2 月第 1 版 2000 年 2 月第 1 次印刷

定价:10.00 元

序 言

随着科学技术的日益发展，以及大规模集成电路、光导纤维、石油化工、太阳能电池、环保、医疗、冶金等领域生产与基础科研的需要，一般纯度的产品气体远达不到要求。为适应这些需要，就出现了“特种气体”，即石油化工气和电子化学品气等高纯或超高纯气体，其需求量越来越大，品种越来越多，质量要求越来越高。同时由这些高纯气体配制出无数种类和不同含量要求来满足量值可靠的石油化工、电子、标准、校正、环保等混合气体，并迅速形成了新的独立工业生产体系。

我国“特种气体”的开发和研究总体水平较一些发达国家仍有一段差距。但经过近 20 年来的艰苦努力，我国“特种气体”不论在数量和质量上已形成了一定的规模和具有相当的技术水平。

作者经过十几年的不懈努力，在特种气体工业技术的研究与开发乃至吸附平衡、吸附动力学、汽-液平衡等相关理论方面进行了广泛而深入的研究，撰写出了许多具有较高学术水平和较大实际应用价值的论文。

论文集包括石油化工气篇和电子化学品气篇两部分。石油化工气篇介绍几种石油化工用气的研制，包括了实验方法、工业生产和新发展起来的气体生产方法；电子化学品气篇介绍高纯氯、高纯氯化氢的研制及其应用等。

我国特种气体工业的发展仍处在“青少年”时期，可供查阅的国内外文献资料也是凤毛麟角；作者将多年工作的心得选编成本论文集，意在抛砖引玉。

王金渠

文中非法定计量单位换算：

$$1\text{atm} = 1.01 \times 10^5\text{Pa}$$

$$1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$$

$$1\text{kgf/cm}^2 = 98.1\text{kPa}$$

$$1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa}$$

$$1\text{mmH}_2\text{O} = 9.8\text{Pa}$$

$$1\text{ppm} \text{ 表示（质量或体积）浓度为百万分之一（}10^{-6}\text{）}$$

目 录

石油化工气篇

氢气的纯化方法.....	3
液态烃洗涤纯化氢气	14
变压吸附纯化氢气	28
变压吸附法制氮	40
用吸收-吸附法从石油气中提取高纯丙烷	49
$\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ 和 $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ 三元混合物汽-液相平衡	63
从氯碱尾气中回收氢气的新方法	90
廉价氢气源的开发	97

电子化学品气篇

氯气提纯方法.....	105
吸附法制取电子级高纯氯.....	122
电子级氯化氢气体研制的进展.....	135
含氯尾气处理的研究.....	142
Manufacture of High Purity Chlorine by Adsorption Process	151
光导纤维用高纯氯气的研制.....	159
高纯氯中微量水.....	165
光导纤维生产中在线氯气净化及供气系统.....	171
气体的吸附干燥与再生.....	178

Contents

Petrochemical Gases

Methods of Purifying Hydrogen Gas	3
Purifying Hydrogen Gas by Washing Liquid Hydrocarbon.....	14
Produce Hydrogen Gas by PSA	28
Produce Nitrogen Gas by PSA.....	40
Extract High Purity Propane from Petroleum Gas by Absorption-Adsorption	49
Vapour-liquid Equilibrium in the Ternary Mixture of $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ & $\text{N}_2\text{-CH}_4\text{-C}_3\text{H}_8$	63
Extract High Purity Hydrogen from Tail Gases of Chloralkali Industry...	90
Exploit Cheap Source of Hydrogen Gas	97

Electrochemical Gases

Methods of Purifying Chlorine Gas	105
Preparation of High Purity Chlorine of Electronic Grade by Physical Adsorption	122
Recent Development in Preparation of Gaseous Hydrogen Chloride of Electronic Grade	135
Study on Treating Tail Gases Containing Chlorine.....	142
Manufacture of High Purity Chlorine by Adsorption Process	151
Research and Manufacture of High Purity Chlorine Gas for Optical Fiber	159
Microwater in High Purity Chlorine	165
On Line Purification and Supply System of Chlorine Gas for Optical Fiber	171
Adsorption Drying and Regeneration of Gases	178

石 油 化 工 气 篇

氢气的纯化方法

有关提高氢气纯度以提供高纯氢产品的方法目前已有好几种。高温法能分离高沸点杂质，如 CO_2 、高沸点烃类、 H_2S 、 H_2O 等。另一方面，还可利用低温的方法除去低沸点杂质，如 CH_4 、 N_2 、 CO 。

一些低温方法，如美国专利 3223745 和 3359744 中叙述的，可从主要由低沸点烃类、 N_2 、 CO 组成的杂质初始浓度为 40% ~ 50%（百分率在本文中指克分子浓度）的原料气中，使杂质含量降到 3% ~ 10%。在这样的浓度范围，纯化一般采用冷却和冷凝方法，使进入的原料气温度降至 122 ~ 111K 的理想水平，这样就可在最佳条件下进行操作。

如果需要氢气纯度在 97% 以上，通常的冷却和冷凝技术就不适宜了，尤其在原料气中含有大量 CO 和 N_2 时是这样。特别是关于工业规模，美国专利 3073093 中叙述过一种采用液甲烷和液丙烷吸收的方法，此法最终所获得的氢气产品含杂质小于 1ppm，制取液氢通常要纯化到此种程度。但这样高的纯度在大部分应用中不必要，如氢被用来作反应物质，纯度在 97% ~ 99.9% 就足够了。

本发明提供的氢气纯化方法填补了近代工业上的空白。此法是介于美国专利 3073093 中所描写的超纯氢生产方法和生产氢气纯度等于或低于 97% 的许多比较经典的方法之间，更精确地说，本发明叙述的制氢方法严格控制氢气纯度在

97% ~ 99.9%之间。

为此，本发明提出一种单纯降温的方法则可获得纯度为97% ~ 99.9%的氢气。

按照本专利的方法，可从含有较高的 CH_4 、 N_2 或 CO ，以及可能还含有一些微量的 Ar 、 O_2 和低沸点的碳氢化合物的混合气中分离出符合纯度要求的氢气。此法主要在于使用一个或好几个热交换器和吸附器。在本方法里，原料气在同含有富 N_2 的再循环氢气混合后的压力下连续进入各冷却级，每一级的温度都比前一级温度低。等焓膨胀至低压后，每股冷凝液回流到前面的热交换器，为了冷却原料气进行间接热交换。经一系列的冷却和冷凝之后，出来的富氢气先与原料气进行热交换而预热，然后再到吸附系统进行新的纯化。纯化后的氢气同原料气逆流换热后离开纯化系统。一部分纯氢离开吸附系统后去作等熵膨胀至纯化系统所需之最低温度，再与原料气换热而升至吸附温度，这部分氢就用于再生吸附床。再生出来的载有杂质的气体至少同有一股冷凝液混合冷却原料气达到所希望的温度。其余的再生气同原料气进行间接热交换而升至常温，之后，重新压缩到原料气压力，与原料气一起导入冷却系统。

可以看出，本专利的方法，原料气既用于制冷，又用于吸附系统的再生，而且是在不降低纯氢产品的情况下完成的。如果达不到冷却和再生的要求，就没有获得产品的可能，因此要有自动控制系统。

本专利采用的低温分离、氢的吸附净化方法的基本原理见纯氢生产流程图（图1）。

依照本发明，氢气的纯化装置是成功的。在此低温装置里，最可取的优点是消除了固体物质的形成。

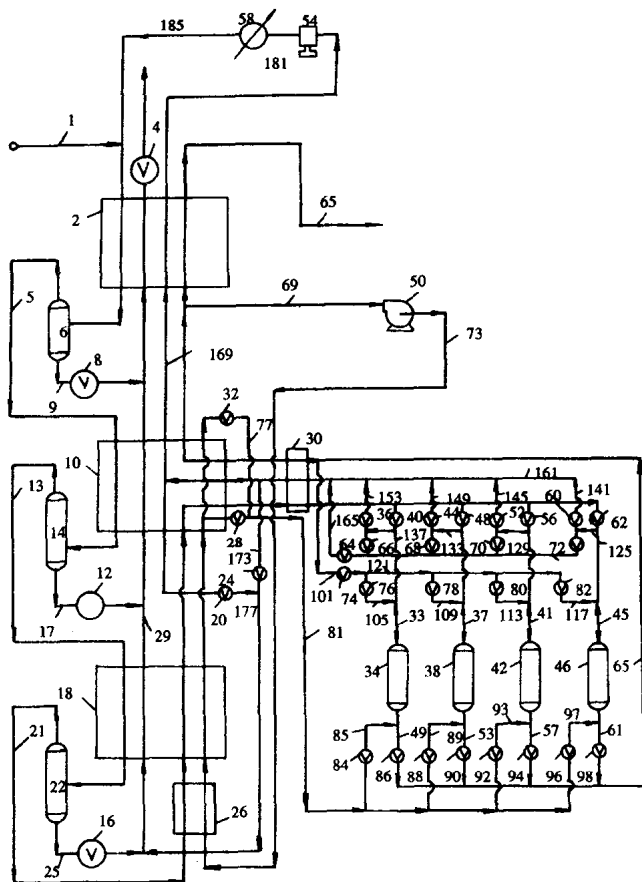


图 1 纯氢生产流程图

在吸附装置中，再生过程保持设备的温度不变，并且尽量控制在吸附温度，使所消耗的冷量达到最少。同时，为了减小吸附装置与冷却装置之间的温度波动，在这两装置之间进行了热交换。

专利方法的第一阶段是将含有大约 30% ~ 70% 氢的原料气在低温下纯化到大约 97%。

原料气大约在 38℃ 和 21 ~ 64kg/cm² 绝对压力下，经管 1 导入热交换器 2，冷却至大约 117K，原料气可以是乙烯生产装置和合成氨生产装置的尾气。原料气中可以含有象 N₂、CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 和微量 O₂ 的杂质，所有这些杂质都能在低温下冻结。

原料气冷却后由管 1 导入分离器 6 中进行分离，气体从管 5 排出，含有 CH₄ 和 C₂ 系的碳氢化合物的液体从管 9 排出。这些液体中几乎是原料气杂质中的全部乙烯和乙烷，从管 9 来的冷凝液经节流阀节流至 1.75kg/cm² 绝对压力，由管 29 返到热交换器 2，以保证冷却管 1 来的原料气流。

从分离器 6 出来的气体经管 5 通过热交换器 10，然后到分离器 14。管 5 中的气流温度穿过热交换器 10 后大约为 78K。从分离器 14 中出来的气体经管 13 排出，大约含 H₂ 为 95%，尾气部分由管 17 排出，其中含有 CH₄、N₂、CO 和溶解的 H₂。经管 17 来的尾气在节流阀 12 中节流至大约 1.75kg/cm² 的绝对压力，并由管 29 重新返到热交换器 10 和 2，以保证冷却进入的原料气。

经管 13 出来的气体穿过热交换器 18，使温度降到 67K 再进入分离器 22。分离器 22 的气体大约含有 97% 的 H₂，经管 21 排出，冷凝液中含有 N₂、CO 和残余的 CH₄，经管 25 从分离器 22 排出，在节流阀 16 里节流后经管 29 返到热交换器 18、10 和 2，使原料气得到充分的冷却。分离器 22 的尾气排至管 25 中，主要含有 N₂，在节流阀 16 中使压力降至大约在 1.75kg/cm² 绝对压力。分离器 22、14、6 的三部分尾气节流后进入管 29，构成可燃性气体排走。换句话

说，如果人们愿意的话，这三部分节流后的组份仍旧可以回收，但一般就不再分离了。分离器 22 的气体在管 21 中大约含有 97% 的 H_2 、2% 的 N_2 和少量的 CH_4 、 CO 。

分离器 22 的气相部分进入管 21，温度大约在 67K 通过热交换器 26、18、10 和 30，温度升高到大约 89K。然后，将这部分初纯化的气体送到吸附装置作进一步纯化，则获得大约含有 99.9% 的 H_2 和残余杂质 N_2 、微量的 CO 及 CH_4 。

热交换器 26 起着均衡操作温度的作用。 H_2 管线 21 同低压纯 H_2 管线 73 平行地通过热交换器 26，此换热器是缩小来自膨胀机的管 73 和逆向进入换热器 18 的管 13 之间的温差。因为管 13 中的气体含有 CH_4 ，其温度正好是在 CH_4 的凝固点以下，换热器 26 可避免管内气体出现过冷现象。再者，换热器 26 的使用，提高了热交换器 18 的传热效率，因为它建立了换热器 18 进出气流之间的正温度差。

热交换器 30 的作用是使离开吸附装置的管 65 的 H_2 气流产生的温度变化减小到最低限度，使经管 21 进入吸附装置的更冷的气体和经管 161 离开吸附器的再生气体进行间接换热而将管 65 中的气体冷却。由于这样安排，使从吸附器排出的纯 H_2 经一系列的换热器维持在衡定的温度，提高热交换器的效率，使原料气的冷却达到理想水平。

吸附装置有一定的吸附杂质的能力，当达到饱和时，吸附剂应当立即进行再生以备再度使用。再生和吸附是相互交替的，按照本发明，理论上可应用一个吸附器，只要间断操作不引起异议的话。但要考虑到装置的经济性，估计采用四个吸附器比较好。另外，从实现本发明连续运转中表明，采用四个吸附器，按程序循环使用，那么在纯化装置上的压力波动将大大降低。当其中一个吸附器在使用时，另外三个吸

附器处于吸附循环的另外阶段，即降压、再生和升压，这在后面叙述。每一个操作程序大约需要 30min。一般来说，本发明提供的方法，在工业规模生产纯 H_2 尤为经济，如流程图上所表明的，采用四个吸附器，利用压力变化进行绝热再生。

在这种基于压力变化的绝热再生方法里，吸附循环的工作情况是这样的：每个吸附器的再生是一部分采用降低吸附器内的压力的办法来实现，一部分是利用低压纯 H_2 吹除吸附床中的残余杂质。本发明虽然推荐采用四个吸附器，但也可采用四个以上的吸附器，只要适当安排循环就可以。

四个吸附循环阶段分别叙述如下：四个阶段就是吸附、降压、解吸和升压，并与四个吸附器 34、38、42、46 分别相对应。显然可见，任何时刻，每一个吸附器都处在循环的不同阶段中。然而当一个吸附循环接近完了时，吸附和升压阶段，解吸和降压阶段均能迅速恢复作用，从而减小了设备过渡期间的压力变化所引起的波动。

可见，当升压时，要保持各热交换器的温度在要求范围内，其流量应与降压时的流量平衡。因为，升压与降压越快，上述流量的不平衡就越厉害。所以，要使热交换器和压缩设备的效率保持在合理的水平下获得稳定的产品，规定吸附循环周期为 30min 可满足这一要求。在这一规定下，吸附装置绝对可靠。除此之外，循环接近末尾的吸附量对减小压力波动会有些干扰。

为了纯化由管 21 来的原料氢气，经阀 40、48、56、62 后相应导入管 33、37、41、45，其分别在 34、38、42、46 里得到吸附纯化，杂质在吸附床上停留大约 30min。根据所含杂质情况，选择合适的吸附剂，如硅胶、活性碳和分子

筛。吸附是在大约 $78 \sim 97\text{K}$ 的温度和 $21 \sim 64\text{kg/cm}^2$ 的绝对压力下进行的。

纯化后的氢气分别经管 49、53、57、61，通过阀 86、90、94、98 离开吸附器 34、38、42、46，最后经管 65 从装置中排出。残余的杂质是 N_2 、 CO 、 CH_4 。纯 H_2 由管 65 通过热交换器 30、10、2 以后离开装置。这些氢产品再去专门的设备升温至 315°C 进行甲烷化，纯度可进一步提高。经这样处理后 CO 的含量可降至 1ppm 左右。

管 65 在进入热交换器 2 之前，一部分纯 H_2 经管 69 去膨胀机 50，然后在约 55K 温度下经管 73 到热交换器 26、18、10 后去再生吸附床。由此可见，管 73 提供了低温生产装置所必需的冷量，然后再去吸附器。

吸附循环的降压过程是把吸附器 34、38、42、46 里的操作压力大约降至 2.5kg/cm^2 绝对压力。降压分别通过管 33、37、41、45，经管 137、133、129、125、阀 66、68、70、72 和管 157、阀 64 去管 165 与管 161 的连接处。

用低压管线 73 的纯 H_2 来再生吸附器 34、38、42、46。在吸附床吸附期间，打开阀门让管 21 的气流通过吸附床。若关闭阀门，则使管 73 的氢气经阀 84、88、92、96 和管 85、89、93、97 进入吸附器 34、38、42、46。这种吸附和解吸的方法为绝热“压力变化”效应。“压力变化”是指冲洗气流和被吸附的含杂质气流之间的压力变化。吸附器在吸附期间温度稍有升高，在再生时则冷却至操作温度。

当杂质从吸附器 34、38、42、46 中解吸出来后，污染的氢气流由管 33、37、41、45 经管 137、133、129、125 和阀 36、44、52、60 去管 153、149、145、141 而进入管 161。管 161 穿过热交换器 30 和 10，然后流入管 169 去热

换热器 2 以冷却原料气。出热交换器 2 后去压缩机 54, 并经管 181、冷却器 58 和管 185 再同管 1 的原料气混合, 如此而循环。

再生气这样循环可回收其中含有的氢气。另外, 再生吸附床的气体经过循环通过冷却和冷凝之后, 可保证在纯化管道中不出现 N_2 、 CO 、 CH_4 的积累。

在吸附循环里, 升压是用纯 H_2 产品, 使吸附器 34、38、42、46 的压力升至操作压力, 如此经过再生的吸附床完成了规定的循环, 处于待吸附阶段。升压用的纯 H_2 从管 65 经管 101、阀 74 和管 121 而分别通过阀 76、78、80、82, 经管 105、109、113、117 和管 33、37、41、45, 引入吸附器 34、38、42、46, 达到操作压力后, 就可开始新的吸附循环。

很明显, 按本专利采用低温技术与吸附相结合的方法可使原料气中的 H_2 纯化到 99.9% 克分子浓度或更高的纯度。

下面的例子没有任何局限性, 只是帮助理解本专利的特点。

此例表明本专利能有效地分离主要含有 H_2 和数量不一的低浓烃类、 N_2 、 CO 及 Ar 的气体混合物。

引入的原料气: 流量, $509760 m^3/d$; 压力, $38 kg/cm^2$ 绝对压力; 温度, $37.8^\circ C$; 成分 (摩尔分数, %: H_2 , 57.0; Ar , 0.1; N_2 , 17.0; CO , 3.0; CH_4 , 22.0; C_2H_6 , 0.2; C_2H_4 , 0.7。

混合气体在离开最后冷却阶段时, 温度达到大约 67K, 含有大约 98% 的 H_2 ; 残余的杂质约为 1.9% 的 N_2 、0.1% 的 CO 和微量的 CH_4 及 Ar 。有四个吸附器的吸附纯化系统将 98% 的 H_2 纯化化为 99.9% 以上的产品, 而原料气中氢的提