

燃料文献译丛

第 5 期

超吸附分离气体烃过程的研究

燃料文献译丛编辑委员会编辑

科学出版社

燃料文献译丛

第 5 期

超吸附分离气体过程的研究

編輯者 燃料文献译丛編輯委员会

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳门大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1961 年 11 月第 一 版	书号：2440 字数：120,000
1961 年 11 月第一次印刷	开本：787×1092 1/16
(京) 0001—3,200	印张：5 插页：2

定价：0.72 元

燃料文献译丛

第5期

超吸附分离气体烃过程的研究

目 录

碳氢化合物气体分离的科学研究状况及任务.....	
.....B. A. 索科洛夫 B. Г. 法斯托夫斯基 (1)	
用超吸附法分离气体.....	B. M. 普拉托諾夫 (8)
在加压下用連續吸附法分离 C_2 和 C_3 馏分.....	K. A. 格里彼尔特 B. M. 普拉托諾夫 (18)
用連續吸附法分离丙烷-丙烯馏分.....	
..... K. A. 格里彼尔特 B. M. 普拉托諾夫 Л. Ф. 巴甫洛娃 (27)	
实验装置上色譜連續过程(超吸附)的研究.....	P. 別涅捷克 L. 謝彼士等 (35)
半工业超吸附装置运轉总结	
..... A. C. 卡斯帕罗夫 K. A. 格里彼尔特 B. M. 普拉托諾夫 (44)	
連續气体色譜(超吸附)装置的化工設計.....	M. 弗伦德 P. 別涅捷克 L. 謝彼士 (51)
新型选择性吸附剂多孔晶体——分子篩	R. M. 巴拉 (62)

碳氢化合物气体分离的科学研究状况及任务

索科洛夫 法斯托夫斯基

В. А. Соколов, В. Г. Фастовский, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Изд. АН СССР, М., 179—189 (1956)

合理地利用复杂的气体混合物(天然气、石油加工的各种气体、焦炉气等)以制取最重要的有机合成产品,要求将气体分离为各个纯的组分,因为气体原料的纯度能决定所制取产品的纯度、质量及相应的化学工艺过程的效率。

毫无疑问,发展气体混合物的分离技术,研究新方法、改进老方法、扩大气体分离技术的应用范围应当看作首要的任务和工业上应用化学工艺方法利用碳氢化合物气体作为生产许多重要有机合成原料必要的前提。

下面将简要地讨论分离气体混合物的几种主要方法的特点及其应用的范围,并提出这方面科学研究工作的主要任务。

分离气体混合物的主要方法

任一分离气体混合物的方法都是根据气体混合物各组分某一物理性质的数值有所差别。因为所有气体充分混合是自发的过程,所以常常在分离气体混合物时从系统外引入一个新的相(液体、固体)。这个相能够起阻抑各种气体的混合及相互扩散的作用。

分离气体混合物的方法可以分为下列几种:

(1) 吸收法, (2) 分馏[分馏冷凝、分凝(дефлегмация)、精馏、抽提蒸馏]法, (3) 吸附法, (4) 扩散法, (5) 热扩散法, (6) 化学吸收法, (7) 离心法, (8) 电磁法。

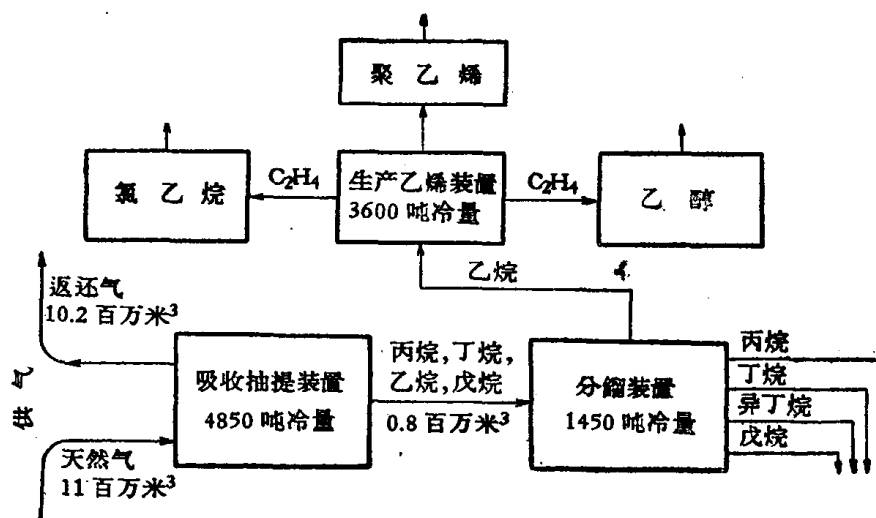
对分离主要的气体混合物(空气、天然气、焦炉气、石油加工过程的气体混合物)有工业价值的是头三种方法。

分离气体混合物的三种主要方法中每一种方法有其合理应用的有限范围。分离含有易挥发(H_2 , CH_4)、难挥发(丁烷、丙烷等)及中等挥发性的组分(乙烯、乙烷)可借有效地组合这三种方法得以实现。组合的方式取决于原料混合物的组成及分离的要求——分离精确度、各个组分的产率等等。

一、吸 收 法

在现代工业中,对清除气体混合物中的二氧化碳、硫化氢及从焦炉气或其他气体中吸收氨和芳香烃混合物(粗苯)吸收法占有重要的地位。

在石油工业中用吸收法获得汽油及液态气体(丙烷-丁烷混合物)具有特别重要的作用,并得到广泛的应用。吸收装置中分出的干气和天然气一起作为瓦斯供应。



在美国建立了许多气体工厂,那里吸收过程在70—140大气压下操作,吸收油的循环量及装置的尺寸都可减小。但是却使后面产品的脱甲烷和脱乙烷的负荷加重。有些吸收装置分取乙烷-丙烷作为化工原料。吸收技术趋向于广泛采用冷冻并组合吸收过程及低温分馏过程。如庞大的 Тискол 工厂所采用的吸收法每昼夜处理1100亿立方米以上的天然气以回收戊烷、丁烷、丙烷及乙烷(93%气体返回气体系统)。吸收油(吸收剂)冷却至 -29°C ;每昼夜消耗的冷冻量超过一万吨。流程总图上指明了应用冷量的地方。加热时由吸收剂解吸出的气体(戊烷、丁烷、丙烷、乙烷)进入分馏塔得到两个馏分:塔底含戊烷、丁烷、丙烷,塔顶为乙烷。乙烷蒸气在丙烷蒸发器中冷凝,液体乙烷返回精馏塔作为回流。气态乙烷送去热解;生成的气体混合物——乙烷、乙烯、氢、甲烷——进行低温分馏,可得甲烷-氢混合物及乙烷-乙烯馏分,经精馏后可得纯乙烯,产量为300吨/昼夜。

以上所述清楚地说明了在现代分离气体烃混合物技术中冷冻的作用以及组合吸收和低温分馏的联合流程的概念。

应当指出,如果说我国研究工作者曾经有系统而深入地研究了净制气体的洗濯过程,那末我们在吸收技术方面所进行的工作就显得十分不够。

由于石油工业和化学工业的领域在工艺上是相互联系的,吸收技术应当发展和改进。必须继续深入研究吸收过程的流体动力学、设计更现代化的、具有高效率的相交换表面操作的吸收设备;研究各种油类和工业气体净化用的溶剂的吸收能力;研究吸收过程的动力学以制定计算吸收装置的综合方法及确定吸收油吸收烃类过程的最佳条件;由于化学工业的需要,研究能更精确分离气体烃混合物的吸收设备;研究利用吸收器出口干气的剩余压力以制得冷量的途径等。

二、低温分馏

这一方法广泛应用于分离含轻组分的气体混合物——空气、焦炉气、从天然气中取得氮及氢。低温分馏法的重要应用之一是从石油炼厂气和乙烷热解气中分离乙烯。

1. 分离焦炉气主要为了分离出不含 CH_4 和 CO 的氮氢混合气以供合成氨用。流程的特点是应用两段外部冷冻的系统:氨及氮的循环系统。廉价的氨用于焦炉气主流部分的预冷却及氮外部冷冻系统,近来应用液体氮:

- (1) 作为分离焦炉气以純制 N_2-H_2 , 脫除 CO 的洗濯塔的回流;
- (2) 补充裝置的冷損失;
- (3) 加 N_2 于 N_2-H_2 中以得到所需的比例。

有巨大功率的冷冻系統可以降低焦炉气主流的压力 (12—13 大气压) 以減少 H_2 在生成的凝液中的溶解度, 因而使 H_2 的产率达到 92—96%。

焦炉气只有少部分进行分离以获得 N_2-H_2 混合物; 因而扩大焦炉气分餾的規模及提高分餾精确度 (不仅限于合成氨工业的需要) 乃是焦炉气能量化学綜合利用的重要前提。

还有从焦炉气中分离甲烷是有意义的工作, 以高热值的甲烷餾分来代替焦炉气 远距离輸送引起人們的重視。从焦炉气中获取工业純度的氫及乙烯也是十分重要的。

这些方面要求制訂更簡單更經濟的分离焦炉气的方案, 以期取得大量的 H_2 , CH_4 和 C_2H_4 。現代低温分餾技术的成就和主要由我国研究人員所得到的液化气体相平衡方面大量物理化学数据, 为設計新的、更簡單而有效的低温分餾分离焦炉气的方法創造了全部条件。完全可以設想, 如果建立吸收或吸附与精餾的联合过程可以有效地实现这一任务。

2. 用低温分餾的方法分离石油产品的裂化和热解气体主要是为了得到純乙烯, 附带得到乙烷餾分* (94—96% 乙烷)、丙烯-丙烷餾分 (丙烯 < 80%)、丁烷及甲烷-氫餾分 (H_2 占 21—23%, CH_4 占 74—76%)。

这一任务是最迫切而又困难的任务之一, 困难是因为原料混合物的組成复杂。美国在 1950 年約有 20 个分餾工厂, 乙烯总产量达 2050 吨/昼夜。图 1 是一种分离裂化气所应用的流程。图上可看出情况的复杂。气体压缩至 30 大气压, 設置三个外部冷冻循环系統: 氨、乙烯和甲烷, 致使工厂拥有巨大的压缩机以压缩易燃易爆的气体。乙烯的純度能达 97—98%, 回收率 91—92%。有些流程利用膨胀机构降低主流的压力来补充損失的冷量。能量的消耗与气体的組成有关, 約为 35~45 千瓦小时/100 米³ 加工气体。

易揮发分 (CH_4 , H_2) 含量的增高使分离复杂化, 乙烯的損失增高。设备的庞大、許多复杂的压缩机、复杂的气体預干燥及淨制的系統、不凝組分存在下分餾冷凝过程所具有的不可逆性——这些决定了这一方法在分离石油气时热力学效率較低 (和空气低温分离过程相比)。

应当估計到可以用吸附和吸收法来获得乙烯 (見以后)。在美国三种方法都有。但是缺少从效率和經濟方面比較三种得到乙烯的方法的資料。进行这种比較需要有从特定的原料气所取得的操作数据, 并且需要考虑許多因素: 所得的乙烯純度、产率、消耗的能量及其形式——蒸气、电、特殊材料 (溶剂、吸附剂) 的費用、基建投資、裝置的易控制程度以及当原料組成改变时分离方法的伸縮性。

低温分餾对气体的干燥和純化的要求很高, 如在混合气中存在二烯烴給压缩过程带来麻煩——压缩的最終温度不能超过 100°C, 否則活門及管道中容易生成迭合物的沉积。还必须考虑到生成水合物的危險, 在乙烷-乙烯塔内乙炔聚积的可能及其他許多問題, 这些問題是在建立复杂然而基本上已經掌握的、能得到高产率純乙烯的分离装置时所产生的。

* 餾分的量及其組成自然和原料混合物的組成有关。

应当繼續进行二元及多元系統相間关系的热力学研究、在管式設備的分餾冷凝过程,并研究相应設備的計算方法,設計分离設備和換热設備的新的結構单元和其他属于一般精餾技术有关的问题。找寻新的、有效的干燥剂,研究吸附方法干燥气体的靜力学和动力学,研究水分結晶法干燥气体,这些都具有很大的意义。

三、抽 提 蒸 餾

石油化学工业的发展要求分离出大量純的 C_4 和 C_4 以上的单体烴。但是, C_4 餾分中沸点相近的組成很复杂(石蜡烴、烯烴、二烯烴、炔)而用通常的分餾方法进行完全分离是十分困难且不經濟。并且对于有些二元組分系統是行不通的,例如丁烯-1 和丁二烯-1,3 的相对揮发度为 1.03。大多数二元組分的沸点差不超过 $0.1-0.2^{\circ}\text{C}$ 。

这样难分的、二元非理想系統用抽提蒸餾法能有效地加以分离。抽提蒸餾应用了从外加入第三种溶剂(揮发性小的、极性溶剂)以改变蒸餾混合物組分活度系数間的差异程度。混合物組分的性質并不遵循拉烏尔 (Рауль) 定律(即非理想溶液),根据近似的公式(低压下是准确的):

$$\alpha_{1-2} = \frac{v_1 p_1}{v_2 p_2}$$

显然,改变 v_1/v_2 也就使相对揮发度 α_{1-2} 改变(增大),利于分离。

用丁烷-丁烯餾分脱氢制取丁二烯-1,3 促使分离 C_4 組分的抽提蒸餾方法在工业上广泛地发展。分离的組分有异丁烷-丁烯-1, 异丁烷-丁烯-2, 丁烯-1-丁烯-1,3。分离过程中丁二烯的产率达 98—99%。用作第三組分(溶剂)的有糠醛、丙酮等。除了得到丁二烯-1,3 外,抽提蒸餾无疑会广泛地应用于許多重要单体烴的分离上。可惜,这个过程在我国研究得很少。

发展抽提蒸餾技术需要进行复杂的物理化学性質的研究(缺乏这类复杂系統相关系方面的試驗数据),建立抽提蒸餾的理論,研究塔板效率(抽提設備的效率比普通的精餾塔要低得多),抽提塔的流体动力学,值得注意的是研究脉动抽提塔、选择这类分离最好的溶剂,各种溶剂應該具有选择性即具有改变相对揮发度的特征,决定液体最宜循环量的吸收能力。溶剂还應該是稳定的、易得的、便宜、无毒、难揮发和易回收的。

应当建立中型試驗基地、系統地研究抽提蒸餾的許多因素及其他相关的分离方法(共沸蒸餾,同时有化学反应的分离如应用銅氨溶液等)。

四、吸 附 法

吸附法早就用于自蒸气及气体混合物中回收蒸气——回收輕质的气态溶剂、用于除去空气中杂质以提取氮和用于防毒面具等方面。

除了吸收法外,这种方法也应用于从天然石油气体中回收气体汽油,例如美国在 1924—1927 年間建立了許多这类装置。但是操作時間不长,因为气流速度大,容易使炭磨損生成尘埃。在气体中含有石油雾滴、重胶状物质、 H_2S 等很快使炭失去活性,因此需要經常用过热蒸气进行再生。

过程設備結構簡單、操作簡便、价廉的能量(蒸气、燃烧的瓦斯)消耗較少,因而这种分离方法目前在許多生产中仍然引起工业和研究工作者的重視。

活性炭和吸收油 (M-200) 的吸着能力 (对 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) 在較低压力下的比值达 70:1, 清楚地表明吸附法蘊有很大应用的可能性。

这一方法不能再在固定吸附床中进行, 因为过程是間歇的, 必須要从吸附周期轉为脫附周期。大家公認用吸附法将气体混合物分离成单組分是不行的。应当指出, 德国企业 (鲁尔, Farben 工厂) 討論过应用吸附法分离气体混合物的問題 (1938—1940), 曾試驗过分离如 H_2 -CO 那样难分的混合物, 在低温下 (-50°C) 吸附, 真空脫附 (等温系統), 研究了各个組分的成分及其他問題。当时建立了吸附装置, 处理量达 10000 米³, 气体的成分为 5% CO , 95% H_2 。从装置中除去 150 米³ CO 以取得成分为 50% CO 及 50% H_2 的餾分, 这一复杂的問題已获解决。

德国方面 (鲁尔企业) 更有意义的工作結果是从焦炉气中回收 CH_4 , 温度为 $-50 \sim -60^\circ\text{C}$, 可以回收 40% CH_4 (指其占混合物的总含量), 取得含量为 80~85% 的 CH_4 餾分 (在原料中含 22—24% CH_4)。在 1939~1940 年曾建立了从焦炉气 (含 1.6—1.8% C_2H_4) 回收乙烯的試驗装置 (Farben 工厂), 在 $p = 1$ 大气压及 25°C 下吸附, 水蒸气进行脫附 (温度 $100\text{—}110^\circ\text{C}$), 吸附周期 22—24 分钟, 預期每昼夜取得 730 公斤乙烯。在 1946 年装置处理气体 1000 米³/小时, 每昼夜得到 300—400 公斤乙烯。

所有这些用吸附法分离气体混合物的中型試驗, 都在固定吸附床内进行。而近年来在吸附技术上应用了极有成效的吸附剂移动床的概念 (超吸附) 使过程能連續地进行, 为气体混合物的吸附分离开拓了广闊的前景。

这一方法应该比 Berg 所发表的文章进行更为詳細的研究。在 1946—1947 年, 发表了 Berg 第一篇文章, 記述了分离气体烃混合物的超吸附試驗装置的試驗結果, 而在 1948 年已經刊登了由 Dow 化学公司所建的工业装置的操作数据。这个装置每昼夜处理 51,000 米³ 气体。在 1953 年美国已經有 6 套工业超吸附装置操作了。而有些装置还正在設計和建設中。

超吸附装置的流程如图 2 所示。装置包括水冷却器、吸附段、精餾段和脫附段。粒状的活性炭在重力的作用下, 慢慢地自精餾段移向脫附段。炭的移动速率由卸料机构控制, 脫附段用間接蒸气加热及过热蒸气汽提后, 吸附剂以气升方式輸送至塔頂, 重新經過冷却器进行連續的循环。

原料气通过特殊的分配板和移动的炭在吸附段逆向流动, 易被吸附的組分吸附了, 而輕质的气体引出作为塔頂产物。部分塔頂产品作为气升系統的輸送气体。炭繼續沿精餾段向下移动。在精餾段炭和从脫附段脫出的重組分相互作用, 在相互作用的过程中重組分置换輕組分, 使吸附相濃縮 (和精餾过程相似) 在气相中为具有中等揮发性的气体所濃縮, 作为第二个餾分在精餾段中部分出。在脫附段分离出的第三个餾分和水蒸气一起作为塔底产物。曾設計了提取四个餾分的装置流程。超吸附装置的结构包括許多复杂的配件: (1) 分布板: 保証气体和吸附剂沿塔的截面均匀分布并防止气流携带活性炭、塔板是平的管板, 管板內伸入长度为 0.5 米的管子; (2) 吸附剂卸料机械: 决定吸附剂沿塔的移动速度及沿塔截面速度的均匀分布; 卸料机械包括三块分布板——二块是固定的, 而中間的一块作往复运动, 中間板的連接管充滿了吸附剂, 通过下面板的連接管卸料。吸附剂的移动速度即循环量由中間运动板的往复次数控制; (3) 气升管和下降管; (4) 冷却器。

除了超吸附塔外还設置了再生塔, 在这里小部分炭經過仔細地蒸脫, 除掉被吸附的重

质烃类。

合理地设计主要的结构配件,避免气流急剧拐弯以尽量减少活性炭的磨损。在最新的装置中炭的损失只有 0.001%—0.0005%/周期。

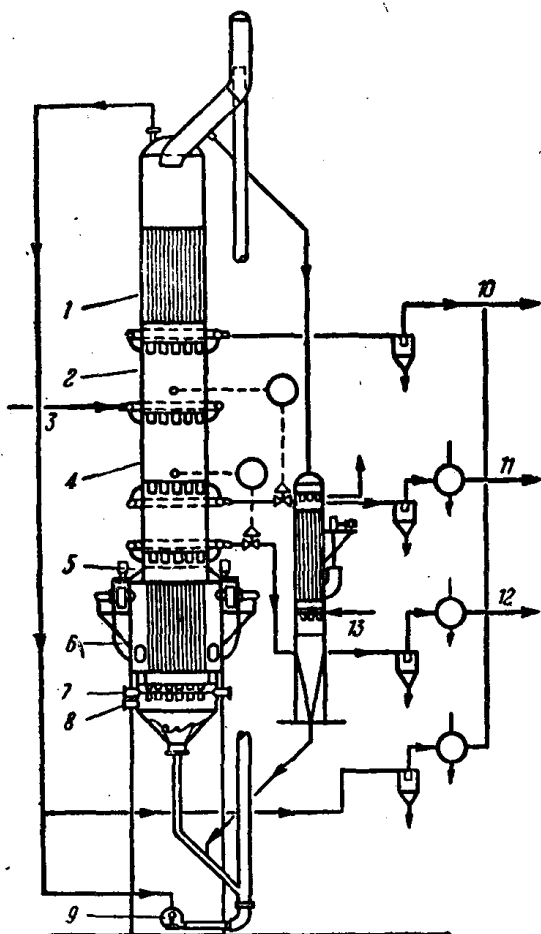


图2 超吸附装置流程图

1—冷却器；2—吸附段；3—原料；4—精馏段；5—汽提段；6—脱附段；7—水蒸汽；8—卸料机构；9—气升鼓风机；10—塔顶气；11—侧线馏分；12—塔底产物；13—再生塔

吸附法成功地应用于自气体混合物中分离乙烯。混合物的组成为 C_2H_4 5.8%, CH_4 51.3%, H_2 39.8%, N_2 1.7%, CO 0.9%, O_2 0.1%, CO_2 0.2%。操作压力为 5.05 大气压,塔顶的 CH_4-H_2 馏分中乙烯的含量 $<0.1\%$ 。乙烯的回收率达 98%,生产能力为 51,000 米³/昼夜,炭循环量为 8.15 吨/小时。值得注意的是原料气中乙烯的含量很少,这样稀的气体中回收乙烯采用低温分馏办法是不经济的。吸附法很少受原料气组成的影响,这点极为重要,肯定有利于扩大其在气体分离技术上的应用及进行气体中可贵组分的回收。

超吸附有效地应用于从含有 H_2 52.2%, CH_4 43.5%, C_2 2.7%, C_3 1.6% 的混合物中分离 H_2 , 所得到的塔顶产物含 100% H_2 。在组成为: CH_4 83.3%, C_2H_6 8.0%, C_3H_8 4.0%, C_4H_{10} 2.0%, C_5H_{12} 1.2%, C_6H_{14} 1.5% 的石油天然气中回收丙烷取得不少良好的结果。气体混合物分成四个馏分甲烷-乙烷、丙烷、丁烷及重组分(即汽油馏分)。丙烷的回收率达 98%。

超吸附可以应用于从天然气部分氧化和甲烷裂化产品中回收乙炔;从低发热量的天然气中分离氮,焦炉气中回收乙烯,从燃烧的气体中回收 CO_2 等。从石油加工气体中获得乙烯是超吸附应用的极其重要的方面;此时原料气中 C_3 及其他重组分的含量愈少愈好。

显然,利用移动床的原则大大地扩充了吸附法的应用范围,若和低温分馏联合应用可以有效的完成许多重要气体分离的任务。

必须十分迅速而积极地在科学基础上扩大研究并掌握超吸附分离气体混合物方法。研究纯碳氢化合物气体及其混合物在国产活性炭上的吸附静平衡,对吸附动力学进行实验和理论的研究,研究设备的热情况(设备沿高的温度分布,特别是当温度作为装置操作控制的基础)寻找减少尘埃生成的方法(关于取得足够机械强度的吸附剂的问题有很大的意义),设计并试验设备的结构及装置的各个复杂配件,设计过程自动调整和控制系统的——这些是这一重要而有意义的气体分离工作方面技术的一部分而已。应当在石油气、

焦炉气和天然气资源附近建立许多试验装置。

五、扩 散 法

扩散法包括热扩散法分离气体混合物，近二十年来所进行的一般的理论和经验的研究主要为了满足分离同位素技术的要求。这种方法的特点是处理能力小、能量消耗大、装置庞大，不适宜于工业上分离碳氢化合物气体的混合物。

然而，扩散法经过恰当地选择扩散壁的材料及结构以及合理地设计过程，可能对分离某些气体混合物具有工业价值。

显然，多孔膜分离的效率，首先取决于各个组分透气性的相对的大小。曾经报导了大量的试验资料，记载了研究许多气体（包括乙烯、丙烷和正丁烷）透过由聚乙烯、赛璐璐、聚苯乙烯、多孔玻璃及其他物质所制成的薄膜。资料反映了气流和孔大小、气体分子量、粘度、压降间的关系。也试验了扩散法分离双组分气体混合物（ H_2-CO_2 等）。根据技术上的微孔分气法（технический атмолиз）以蒸气介质（水银蒸气、水蒸气）替代固体膜的操作具有很大的意义。应用蒸气介质使扩散气体的分压降至极微量，而使扩散速度增加许多倍。图3及图4是扩散法分离气体的流程。

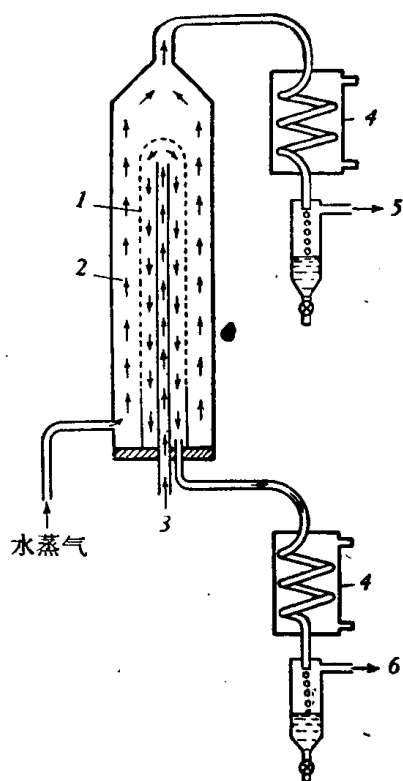


图3 气体扩散分离的流程

1—扩散壁；2—水蒸气；3—被分离气体；4—冷凝器；5—轻质产物；6—重质产物

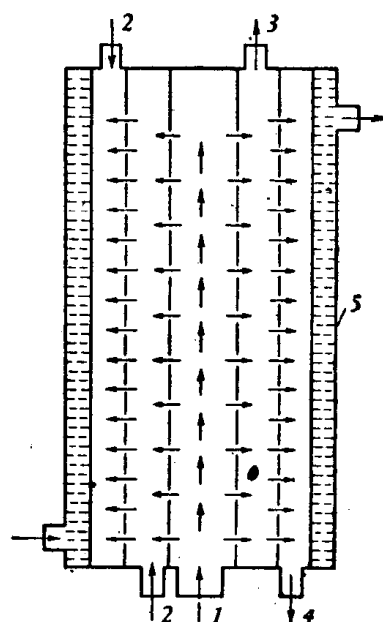


图4 无膜的扩散设备的流程

1—水蒸气；2—被分离气体；3—轻质产物；4—重质产物；5—冷却器

被分离的气体，从扩散壁旁经过，扩散壁有大量孔径为10—20微米的孔（图3）、壁的另一面水蒸气或其他起传递扩散气体作用的介质运动着。水蒸气流被轻组分即扩散得最快的组分所浓缩。气体在扩散壁旁通过后为重组分所浓缩。分出的气体经过冷凝设备使水蒸气浓缩。气体通过这样的设备最后得到两个馏分：重的和轻的馏分。

为了增高所取得的产品如輕質产品的純度，可以建立多級的同样的单元。在扩散裝置的另一种型式（图4）中，可凝的分离介质如水蒸气从中心管出来，沿整个表面穿过被分离气体向着柱的周边的部分移动，柱外有冷却水套。分离介质沿壁往下，而濃縮的較重組分的餾分由此分出。

上述的扩散柱的分离效率不高，扩散壁需要大的表面，例如为了取得 $30,000 \text{ 米}^3/\text{昼夜 H}_2$ ，需要近 $3,000 \text{ 米}^2$ 扩散壁表面。水蒸气的消耗量极大。

情况虽然如此，上述的扩散裝置对于可能应用于分离工业气体來說仍有价值。假如考虑简单的結構，使裝置管理簡便，不用貴重的稀有材料，試驗的結果指出用扩散裝置可以从某些工业气体中取得 H_2 ，例如从含 30—50% H_2 的气体中能得到含 90% 的氫气。

从上述情况可以看到，气体混合物的分离技术是热力学、动力学及流体动力学綜合而复杂的問題、設備分离和传热的結構、裝置操作的自动控制和調整的問題，其中包括气体混合物分析等不少重要的問題。

但是，已經提及关于科学技术和設計工作进行得零散、不協調，专家間缺乏經驗交流，題目方向不明确，目标不集中等等。

同时，在研究工作方面，对解决許多重要气体分离技术不够注意，在中型及工业規模所完成的試驗工作数量很不够，苏联科学院中，特別是石油研究所，对工业上分离气体（液体）混合物的技术研究得不够是十分遺憾的事情。关于这方面化工部和石油部所进行的工作缺乏緊密的协作，气体混合物分离領域的专家分散在各个部門，他們的注意力沒有集中于解决重大的任务。其实，有效地并熟練地解决大量气体混合物分离方面的問題，需要創建拥有研究干部的科学技术机构和設計局、制造所需的設備的可靠的生产基地和完成試驗工作的原料基地。这样的組織机构看来是能又快又好地解决气体及液体混合物分离的問題。

[張銘澐譯，林均勇校]

用超吸附法分离气体

普拉托諾夫

В. М. Платонов, Химическая промышленность, № 5, 315—320 (1954)

近年来，日益广泛采用連續吸附法分离气体或移动床吸附剂吸附法来分离气体（通称之为超吸附过程）。与基于固定床吸附方法的裝置相比較^[10]，該过程的連續性使裝置的生产率大为提高，同时使裝置的操作自动化了。用此种方法分离气体的特点是操作簡易、投資少和組分提取系数高，在許多情況下，这是一个比用吸附-汽提法或低温分餾法进行分离操作更为經濟的方法。

本文綜述了国外定期刊物中有关該过程的主要文献資料，包括該方法的工艺过程、其裝置构造和工业应用等情况。

用于气体混合物分离的装置流程

連續吸附法将气体混合物分成三組餾分用的設備,主要装置(图1)是分离塔1,在分离塔1中粒状固体吸附剂在重力的作用下,以取决于卸料机构2的速度移动。从塔中出来的吸附剂借助气体升降器9送往塔上部的料斗3,这样便可連續循环操作。气体升降器系统所用的輸送气体是一部分初餾分。

要分离的气体导入分离塔中通过一特殊的分配塔片4,与吸附剂相对流地經過吸附段5,从而放出极易吸附的組分,这些組分被吸附剂所吸收。未被吸附的气体以頂部餾分的形式取出。在分离塔下部精餾段6中,脫附了的組分以側部和底部(或下部的)产物分出。升高温度时脫附了的重質組分以“回流”形式沿柱向上移动,从而将不易吸附的組分排除掉。由于上述这种“回流作用”底部产物的純度可达100%。

很明显,在这种类型的分离塔中,側部产物一定被底部餾分所染污。为了消除这一缺点采用特殊类型的装置。脫附过程是在一特殊的塔段,即汽提段7中采用間接加热方式实现的,利用直接过热蒸气吹除吸附剂。蒸气与底部产物一起出来,然后用冷凝方法分离。

再生过的热吸附剂在料斗中用一部分初餾分吹除掉水分,而后再在水冷却器8中冷却。装置的詳細情况已有文献发表^[1]。

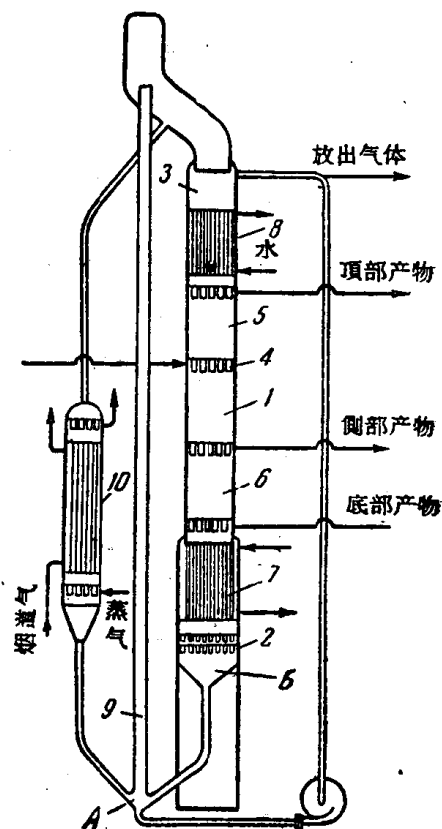


图1 将混合物分离成三組餾分用的装置流程

过程的工艺数据、动力的消耗和自动控制

文献中已有介紹第一座工厂装置的全部生产参数^[4],这些参数可使我們考察过程赢利性,这个工厂装置是用来从氫与甲烷混合物中提取乙炔(5.7%)^[1,4,11]。

該装置高达26米,柱直径为1.37米,精餾段高度是1.52米;装置的生产率为2108标准米³/小时;操作压力是5.3大气压;吸附剂循环的实际速度为8160公斤/小时;汽提温度是260°(加热質蒸气冷凝所致)。在这些条件下各项消耗数值如下:

用于吹吸附剂的蒸气(10.5大气压),公斤/小时	181.4
用于气体升降器鼓风机的蒸气,公斤/小时	435.5
加热質蒸发器中的燃料气(热值为7111千卡/米 ³),米 ³ /小时	83.5
冷却水,升/分:	
用于塔冷却器	518
用于底部产物冷却-冷凝器	206.2
用于气体鼓风机的水封	7.6
电能,千瓦:	
照明和仪器用	5
卸料机构的水力泵用	3.5
水泵用	2.5

操作人員需要量为每班半个人或一昼夜12个工作小时。

該裝置的分离柱温度条件为：吸附段上部是 48.9° ；进料塔片是 65.6° ；精馏塔段是 98.9° ；底部产物塔片下部是 185.6° ；汽提段是 260.0° ；气体升降系统是 215.6° 。

全面的对比一下連續吸附方法和吸附分离气体方法，可知前者具有許多优点，这些优点可以自天然气提取丙烷为例証实之^[7]。总的說来，吹风用蒸气量不大，其量約为循环活性炭量的 1—1.5% (重量)^[1]。

消耗項中最重要的一項是吸附剂的损失，这与吸附剂在循环过程中的耐磨度有关，因此在每篇报导中均对此問題极为重視。

对于上述第一个工业装置来講，吸附剂的最初装填量約为 6800 公斤由杏核制备的活性炭（近来改用由椰子壳制备的更为坚硬的活性炭）。运转的头几个月中活性炭损失每昼夜达 45.4 公斤。随着操作时间的增长，由于活性炭的被粉碎和磨碎，吸附剂的堆积重量（散重）由 464 增至 560 公斤/米³。然而，经过数千循环週期之后，每次循环週期的损失减少到 0.002%^[1]。后来，磨损速度繼續下降并成为一常数值，每次循环約达 0.0005%^[18]。

表 1 中列举出杏核活性炭填装初期和长期操作（可磨度达到恆定时）后的筛分分析数据^[4,6]。

表 1

筛目	毫 米	筛上量 (重量%)	
		初 期	最 終
12	1.415	0.2	0.7
20	0.833	68.2	52.2
30	0.542	27.1	27.3
35	0.417	1.8	8.2
60	0.246	1.5	9.6
60	0.246	1.2(滑漏)	2.0(滑漏)

有关超吸附方面工作的文献指出，現代装置中吸附剂的损耗量是早期装置损失量的 1/5—1/10，即每次循环的损失量为 0.001—0.0005%^[12,18]。由于改善了气体升降器系統使损耗量降低了。有的文献报导^[16]，多年操作之后活性炭的輸送过程由綫速度甚小的紧实床层所构成*。这种輸送方法要求有高的

的鼓风靜压头。

吸附剂活性方面，建議采用吸附值为 60—65 分钟的高活性炭（按用三氯甲硝“хлорпикрин”的标准方法測定值）。

从活性炭工作效能的观点来看，要特別注意所要分离的气体中是否有重质烴类杂质存在，重质烴类杂质可降低吸附剂的活性。为了防止活性炭活性的降低，从料斗中取出一部分吸附剂于再生器 10 内（图 1）在較高的温度下进行汽提。

文献表明^[4]，戊烷和更为重的烴类含量超过 2% 克分子浓度，吸附剂就不合乎經濟要求。

再生器用烟道气加热。为了使活性炭冷却，往塔下部塔段通入空气。用直接蒸气吹送吸附剂，后者与反应产物从上部一起导出。由于該再生器的作用，长期运转的工业装置中的吸附剂活性未見降低。

在某些情况下可用吸附物质的分解来实现再生过程（例如，提取乙炔的过程中乙炔聚

* 所謂 гиперфлоу 过程。

合物与水蒸气的反应,该反应将碳氢化合物转变为氢和一氧化碳^[1,12]。

有关脱附段再生的报导指出,脱附段上部导入吹除用蒸气时(可能是饱和状态)吸附剂的汽提程度显著地增加了。采用这种汽提方法时,脱附段上方应补充设置一个所谓蒸气段。

分离过程已全部自动化。供工业的唯一装置操作时间甚短,并且产品平均年产纯度达99%。

割取馏分的自动控制基于分离塔温度分布与割取的关系。正确的温度制度是由根据位于温度剧烈上升段的热电偶工作的温度调节器维持(对于上述温度分布情况的点温为82°C)。这由控制割级的那个馏分的吸附热所定。实验表明,以这种原理为基础的馏分分割自动化,甚至在浓度变化极大时(由6到23%,即几乎高400%)也能进行。

以提取3—50%乙烯(从各种石油馏分热解气体)的工作对比了各种方法的投资费用和生产费用,结果表明,该过程要比所有其他的过程具有着一定的优点^[4]。利用此法时,乙烯提取系数等于0.98,这一数值不取决于原料气中的乙烯浓度。还应当注意到的是塔片间的高度不大:提取乙烯的精馏段高度总共才1.52米。操作周期不超过8小时。

过程的装置构造

目前只能依据图来讨论一系列部件的结构;有一些装置,如用来分离粉碎颗粒的吸附剂分级器还没有进行考察,而对一些装置构造的解决也只是一些片断的不完整的意见。文献中有了比较详细的数值是关于分配塔片和卸料机构^[1,4]。

分配塔片的用途是将气体均匀地分布在塔截面,并防止排出气流携带吸附剂。事实表明,塔片能促进吸附剂床层沿塔的整个截面的均匀移动。塔片是一带孔的平板,上有长为0.46—0.61米的连接管,管按一定顺序配置。塔片往塔内安装用下部的连接管连接。吸附剂沿管道移动。

卸料机构决定着吸附剂在塔中的移动速度,可保证该速度沿塔截面的平面范围。卸料机构由三个上述带有连接管的分配塔片构成,其中两个是固定的,中间的一个是可移动的。当往返平移时,中间的塔片连接管被上层塔片落下来的吸附剂充满,再经过下层塔片连接管把这些吸附剂排出。吸附剂循环的速度决定于可移动塔片的振动频率。由于塔片上有大量和均匀分布的连接管,塔中单位面积的吸附剂卸出量是相同的,这就使吸附剂能平稳地平行移动^[1,12]。

在一般情况下,连接气体升降器处(图1, A点)的压力取决于气体升降器的操作条件,它与由塔高压降决定的脱附段压力不相等(图1, B点)。因此,在这两点之间总是形成趋向于某一方向的气体溢流现象。很明显,分离条件是不允许有这种溢流现象存在。为了消除这种现象或使它减小到最低限度,必须在两点间设置水封,这水封同时要具有很大的通过吸附剂的性能。

工业装置用的水封(图2)是一个直径不大的高管1,内部充满吸附剂。水封的下部置有阀型卸料机构2,它是依据散粒物质水准面指示器3进行操作,指示器配置于水封的上部,阀型卸料机构可保证两个机构排料速度相同和使水封被吸附剂充满。

水封对气流来讲具有很大的阻力,实际上可防止上述两点间的溢流现象。关于水封

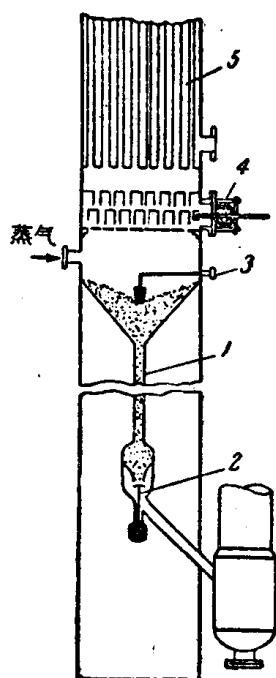


图2 水封的操作流程

1—管； 2—卸料机构；
3—指示器； 4—盘式
卸料机构； 5—汽提段

的直径和高度资料尚无。

文献中已有介绍阀型卸料机构的资料^[14]。

水冷却器 8 和汽提段 7 (图 1) 为高达 (长达) 40 厘米的管形装置。吸附剂在由直径为 2.5 厘米小管构成的管格中移动。工厂装置所用小管数量如下: 冷却器中 1335 根, 汽提段中 920 根。再生器的结构与汽提段构造相仿。

改进了的各类型装置

装有数个进料塔片的装置^[4,12] 分离塔的生产率由单位塔截面气体最大允许填充量所决定, 即气流尚不能使吸附剂床层松散 (悬浮)。

分离气体混合物时, 塔吸附段中填充量最大。如果所要分离的混合物含有大量轻质组分 (“顶组分”), 则吸附段中气体填充量比塔精馏段中的填充量大得多, 并限制生产率的提高。在同样直径的塔中, 在塔中设置数个进料塔片会使装置的生产率增高数倍。每一个进料塔片都具有自己的吸附段, 在后者处实现与新鲜吸附剂的对流接触。这要用往每段的上部单独添加再生吸附剂来达到, 同时用在每个段的底部借助特制分配器 (保证进入这些段的固相流的正确分布) 调节相应的提取量来达到上述目的。设有两个进料塔片的分离塔流程示于图 3。

该塔有被隔板 1 分开的两个吸附段 I 和 II。新鲜吸着剂沿内管 2 进入吸附段 II。由两个段出来的吸着剂在位置 3 汇合成一股, 位置 3 处设有分配设备 4, 接着送往塔的精馏段。此时, 进料气也分成两股气流, 每一股气流均通过自己的吸附段。

生产能力的提高几乎与进料塔片数目成正比例, 而塔片数可依据过程的条件要求而定。

带有侧部产品精制的装置^[4,12,13] 按照侧部馏分选取处的相平衡条件 (分离成三股), 侧部馏分可不被底部馏分组分所染污。为了取得纯的侧部产品馏分, 采用由塔顶送入特殊塔段的新鲜吸着剂来补充分离侧部产物。相应的固相分配以内塔分配器实现之, 文献中未描述该分配器的结构。图 4 示出了这种塔的流程。

塔中安设了两个补充塔段 I 和 II, 它们被塔片 1 和 4 隔开。这些塔段并不破坏塔操作时的物理状况, 因为塔的上部与下部仍相通: 活性炭沿塔内管道 2 移动, 而气体沿溢流管 3 移动。不从塔片 4 处选取侧部产品, 塔片 4 相当于将混合物分为三种馏分的普通塔中的提取侧部产品地方。而是从塔片 5 下方取出侧部产品, 这样可使它通过对流移动的新鲜再生吸附剂, 后者是沿管线 6 通入塔段 I 和 II 的。由于这样, 吸着剂被下部产品去污精制了。这时从吸着剂被排挤出来的轻质馏分沿溢流管 7 重新送进料处。分配机构设

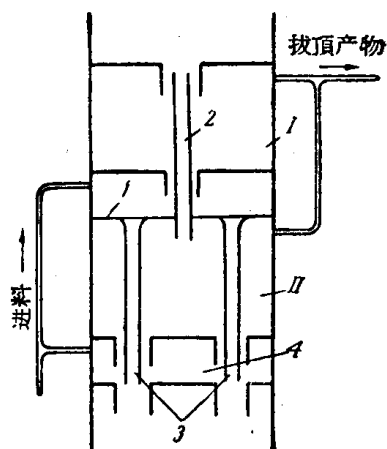


图3 带有两个进料塔片的分离塔流程

塔中安设了两个补充塔段 I 和 II, 它们被塔片 1 和 4 隔开。这些塔段并不破坏塔操作时的物理状况, 因为塔的上部与下部仍相通: 活性炭沿塔内管道 2 移动, 而气体沿溢流管 3 移动。不从塔片 4 处选取侧部产品, 塔片 4 相当于将混合物分为三种馏分的普通塔中的提取侧部产品地方。而是从塔片 5 下方取出侧部产品, 这样可使它通过对流移动的新鲜再生吸附剂, 后者是沿管线 6 通入塔段 I 和 II 的。由于这样, 吸着剂被下部产品去污精制了。这时从吸着剂被排挤出来的轻质馏分沿溢流管 7 重新送进料处。分配机构设

于位置 8.

上述这种类型的装置在从含 C_3 以下烃类的气体制取乙烯方面,可认为是最方便适用的装置,化工生产常需要我們解决上述那种气体的加工問題(与一般装置结构的工艺比較将在下面叙述).这种装置也用来制取純乙炔.

分离得四种純产品餾分装置 这种装置塔內有两个单独的补充分离餾分的特殊塔段.結果便可得到四种形式的产品,这些产品的純度可根据具体要求控制.

装置流程示于图 5. 被分离的气体經過吸附段 I 与对流移动的活性炭相接触,活性炭由塔內管道 1 进入吸附段,其量必需能使两个輕質餾分分开.用安設在位置 2 处的分配机构来調节吸着剂量.两个輕質組分沿溢流管 3 送入第二个吸附塔段 II. 在該塔段中,最輕的餾分被新鮮活性炭所精制,并以純的上部产品形式导出,而被吸着剂吸收的較重的餾分在精餾段 III 进行解吸(由于第二側部产品的排挤),結果以第一側部产品的形式导出.

两个在塔段 I 中被吸着剂吸收的具有良好吸着性能的餾分,在精餾塔段 IV 內进行分离.最重的餾分以純的下部产品排出,而比它較輕的餾分沿溢流管 4

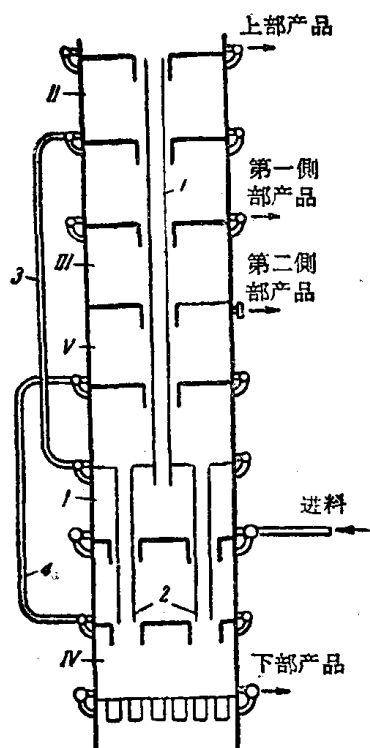


图 5 获取四种純餾分的塔流程

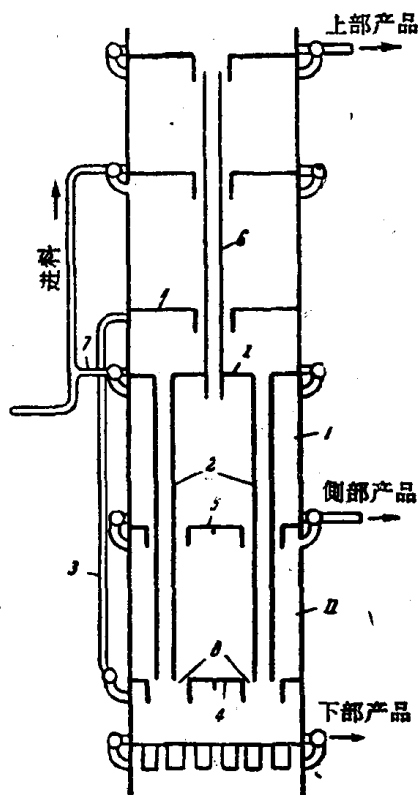


图 4 带有側部产品精制的塔流程

送往塔段 V,使它彻底精制以除去所含的下部产品,結果以第二側部产品排出.所以,当出口处吸着剂中存在着其他的組分时,塔中不会排出这种餾分的.因此,所有四种餾分可达到任何純度.

应该指出,此种类型装置具有很大的灵活性,并在分离石油加工气体过程中得到了应用,同时得到的第一側部产品是很好的乙烯,第二側部产品为丙烯,底部产品为丁烷(用为汽油的添加剂).

这种装置也用来分离天然气.

分离沸点相近物質的装置 在分离沸点相近的組分时(即当循环吸着剂量大时),用分离塔上部和下部的热交换途径达到能量的节约目的^[12].

用这种方法时,不进行蒸气的吹洗操作;吸着剂用輕質組分吹洗,吹洗气体返回进料处.解吸塔段用来自特殊加热器(图 6)的一部分低部产品加热.

由于上部和底部气流間的热交换利用了交换热量,这热量是吸着剂在塔上方冷却时放出的.

所叙及的气体流速度决定于被分离气体的热容

量。

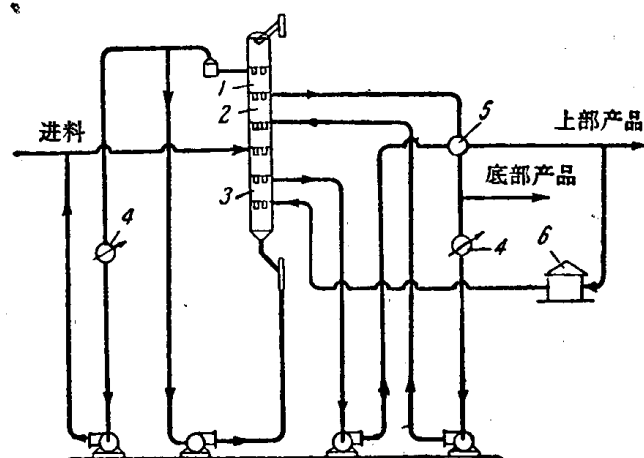


图6 沸点相近物质分离用的装置流程
1—吹洗段； 2—吹着剂冷却器； 3—汽提段； 4—冷却器； 5—热交换器； 6—加热器

分离过程在化学工业中的应用

連續吸附法分离过程，在工业中的实际用途現在主要是加工各种烴类气体混合物或其馏分，以期提取純的珍貴有用的组分。在某些情况下，与此相反，利用这种方法把不需要的组分除掉。根据最近改进的情况来看，該方法可用于在一个塔上綜合分离复杂混合物获取四种高純度馏分（例如，裂化气体、煤油热解气体和其他石油馏分的分离）。該过程所以能引起普遍的重視，因为在一般的成本条件用該方法可得到提取高的高純度产品。

工业上应用該过程的主要途径分述如下。

从貧乙烯气中制取乙烯 关于这种类型的装置，上面已說过了。由低温分馏装置脫甲烷塔出来的甲烷-氢馏分中能提取 5.8 % 的乙烯。拔頂馏分（головная фракция）分为两股，一股由冷却器下方导出，而另一股所謂淨化气体通过料斗，在那里将活性炭的水分吹除掉。

頂部气体中无乙烯存在（分析准确度范围内）証明，其在淨化气体中含量相当高的原因是乙烯分离得好，进料經過严密的油封进入气体提升系統^[4]。表 2 中列出了在該装置上所得到的各流分組成（体积 %）^[4,5,12,13]。分析是用奥色式装置（аппарат Орса）上的燃烧或质谱方法进行的。

文献指出^[4,12,13]，进料气是过去被認為是一种废气，它含极少的乙烯气体不适于低温法抽提乙烯用。連續吸附装置能完全經濟地提取 98 % 的乙烯。乙烯产品（在分析准确度范围内）沒有甲烷杂质。

应着重指出，这种高效的抽提过程是在不非常高的吸附段内完成的，在各种分离过程中这是少見的現象。

从富乙烯气体或富乙烷-乙烯馏分气体中提取乙烯 富乙烯气体先在普通装置上分离成三种馏分，然后再在可分离純側部产品的装置上进行分离，后一装置的操作原則在上