

迅速发展中的溶剂回收工艺在化学工业中的应用（一）

（泸州东升化工工程服务有限公司 四川泸州 646003） 李克燮

编者按：随着国家加大环保政策的执行力度，与环保有关的工艺技术日渐盛行。覆铜板行业的溶剂用量很大，溶剂的回收效益可观，而且对环保有利。从本期开始以连载的形式刊登李克燮老师的“迅速发展中的溶剂回收工艺在化学工业中的应用”一文，希望对行业人士有所帮助。

摘要：溶剂回收工艺进步很快，近年来活性炭纤维的应用，解决了活性炭存在的大分子残余容量问题（对氯化物而言叫 CCl_4 残余容量问题）使应用活性炭进行化学反应及分离存在的效率低的问题迎刃而解，从而形成一种新的技术。

关键词：活性炭纤维 变压吸附 高温吸附 四氯化碳残余容量

溶剂回收工艺，近年来进步很大，早先采用活性炭的吸附剂，由于活性炭的结构，限制了溶剂回收工艺工业中的应用，近年来由于活性炭纤维的应用，推动了该项技术在化学反应中的应用。

一 变压吸附、变温吸附用于天然气氯化制二氯甲烷三氯甲烷。

（一）变压吸附，变压吸附分离是溶剂回收用的一个循环过程之一，它是利用混合气体中各组份在相同压力下（温度不变）吸附量的不同，从而使气体不同组份被分离开来，易吸附的物质在高压下被吸附，低压下被解吸。因此由多塔组成的一个变压吸附装置，便可以实现连续的液体分离，而且纯度很高，常常可达 99.999%。

（二）变温吸附即一般的吸附过程，在活性炭或活性纤维吸附有机溶剂的过程中，由于沸点的不同，随着有机溶剂的大量吸附产生吸附热使炭床温度升高，炭中低沸点组份被解吸而离开炭层，从而将不同沸点的溶剂加以分离，这个过程称之为变温吸附。

（三）天然气氯化中变压、变温吸附的应用。天然气氯化中只有部份的甲烷被氯化，其组成的

CH_3Cl 为 19.44%， CH_2Cl_2 为 10.58%， CHCl_3 为 7.0%， CCl_4 为 0.68%， CH_4 为 53.67%， N_2 7.4%， H_2O 为 1.24%，这要加压冷冻才能将低沸点的氯化物回收回来，这样需用变压吸附才行，为了解释清楚这中间的理论，则必须阐明活性炭（AC），活性炭纤维（ACF）的结构特性。

活性炭的应用已有 90 年的历史，在我国的应用也有 20 余年的历史，特别是改革开放以来发展速度更加迅速，应用更加广阔，已由溶剂回收发展到化工单元操作。

活性炭和其它吸附剂不一样，它含有三种类型的孔，大孔、中间型孔、微孔。

按 Dubinin 分类法：

微孔 r （半径） $< 6-7\text{\AA}$

次微孔 $6\text{\AA} < r < 15-16\text{\AA}$

过孔 $15-16\text{\AA} < r < 1000-2000\text{\AA}$

按 IUPAC 分类法：

微孔 r （直径或孔宽） $< 2\text{nm}$

过度孔： $2\text{nm} < r < 50\text{nm}$

大孔： $r > 50\text{nm}$

由于活性炭由三种孔型组成，吸附过程中有外扩散、内扩散和吸附三个过程，反之在解吸时也是一个相逆过程，由于孔径及扩散过程，在解

吸时亦有一部份溶剂结合在炭层内部, 未能解吸, 所以在活性炭质量标准中称为 CCl_4 残余容量脱附率 ($> 80\%$) 来表示; 这说明在吸附、解吸的过程中 CCl_4 则有近 20% 的损失, 因此采用活性炭变温吸附来代替天然气氯化中加压冷冻工艺, 虽然大大降低能源消耗, 但得率大大降低, 因此解决 CCl_4 残余容量或 CCl_4 解吸得率成为该项工艺成功的关键因素。

活性炭纤维 (ACF); 亦称纤维状活性炭, 是比活性炭 (AC) 更高效, 性能更优越, 更便于使用的新型高效吸附材料, 是一种典型的微孔炭 (MPAC), 被认为是“超微粒子”, 表面不规则的构造及极其狭小空间的组合。超微粒子类石墨晶体形成的低次高次粒子, 是 MPAC 的基本结构单元, 超微粒子以各种方式结合在一起, 形成丰富的纳米空间, 形成的这些空间的大小与超微粒子处于同一数量级, 极为狭小的空间 (纳米级微孔) 和极大的比表面积就是由类石墨微晶组成的超微粒子形成规则和不规则的结构构筑而成的, 这些纳米级的组织微孔处于稳态和亚稳态。由于构成微孔的微晶之间的纳米级距离和 ACF 含有的许多不规则结构——杂环结构或含有表面官能团的微结构, 具有极大的表面能, 相对孔之间相互叠加的分子力场在微孔中形成了强大的吸附势能场, 这样的分子场不仅在吸附过程中决定了分子的填充, 更重要的是赋予吸附态分子与本体状态完全不同的物化性质, 提供了一个吸附态分子物理与化学变化的高压体系, 使得被吸附分子即使在极低的分压下也有较大的吸附量。由于吸附态分子以分子簇的形式存在而与宏观物质的性能大不相同, 当微孔中强大的分子势能场进行吸附时, 吸附态分子也能与构筑微孔的超微粒子发生作用, 与构成微孔的类石墨微晶发生变化。微孔的孔结构和微观表面结构也发生变化, 相应的纳米空间的电子结构发生变化, 随之性质变化, ACF 是直径为 10~30nm 的纤维, 同 SP 、 SP^2 、 SP^3 杂化炭原子共同组成, 由于孔隙直接开口于纤维表面。吸附质到达吸附位比活性

炭 (AC) 短, 且孔径分布集中, 它不象活性炭 (AC) 那样吸附时要经过表面吸附、内扩散、内吸附三个过程, 这也是造成 ACF 比 AC 表面积大和吸附速率快的主要原因, ACF 的外表面积比 AC 要高出两个数量级, 其基本不含中、大孔, 形成的微孔 (小于 50nm) 有两种: 类石墨层面 (一般为 2-5nm 的多环芳香族) 之间形成的层面孔 (0.7-1.5nm) 和超微粒子之间的粒间孔, 同时 ACF 丝束间的空间起到大孔的作用, 随着比表面积的增大, 微孔平均直径增加, 细孔容积增加, 吸附过程实际上是细孔容积的扩充, 因而随着比表面积的增大吸附容量一般也增大, 对气相和液相吸附效果都很好。

由于活性炭 (CF), 活性炭纤维 (ACF) 的结构不同, 因此, 活性炭纤维 (ACF), 在天然气氯化制 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 生产中, 克服了 AC 中的 CCl_4 残余容量大的缺陷, 经测定它的 CCl_4 解吸率几乎达到 100%。从而为变压吸附, 变温吸附制 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 工艺的成功提供了条件。

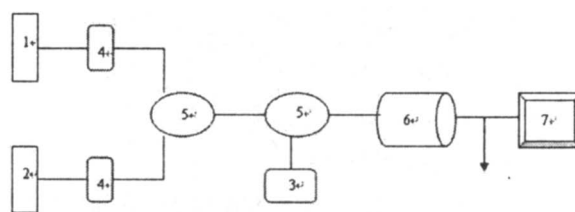
基于以上的理论, 我在 1999 年与泸州鼎力研业有限公司签订了合作协议。

二 为了解决天然气氯化生产甲烷氯化物的工艺中的技术难题, 我们委托解放军防化研究院用活性炭纤维毡进行分离氯甲烷混合气的研究。

(一) 试验装置及试验条件

1、试验装置

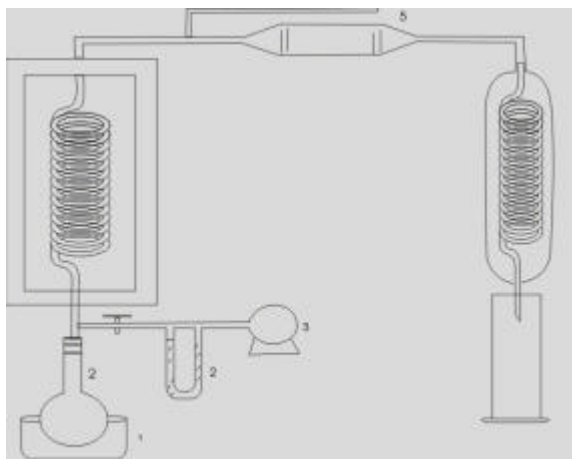
吸附装置



1、 CH_4 气瓶 2、 CH_3Cl 3、微量液体进样器 4、流量计 5、混合球 6、吸附器模型 7、HP6890

图 1、吸附装置示意图

脱附烘干装置：



1、加热煲 2、蒸馏水 3、电扇 4、温度计 5、吸附器模型 6、冷凝管 7、量筒 8、空压机 9、流量计

图 2 脱附烘干装置图

2、实验条件：

混合气发生：

CH_4 及 CH_3Cl 用钢瓶装纯气准确控制流量配比， CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 按比例混合后用微量液体发生装置准确定量注入混合球，在 CH_4 及 CH_3Cl 气流完全气化，形成混合气（由于氮气不参加吸附及脱附，故未予考虑）。

气体组分检测：

混合气体各组分浓度的检测用 HP6890 气相色谱仪检测。

色谱性：HP prapac Q，进样口温度：120 °C，柱箱温度：120 °C，载气： N_2 流量：50ml/min
检测器：FID，氢气流量：40ml/min，空气流量：400ml/min

（未完待续）

大量收购

覆铜板、光板次级品及边角料

单位：佛山市顺德区乐从镇新华联五金厂

联系人：苏寿昌 邮编：528315

电话：0757-28860223，1392831161

传真：0757-28914857

地址：广东佛山市顺德区东从镇上华大道 38 号

（上接第 3 页）

CPCA 的统计

Prismark 和 CCLA 的统计综合

交通银行首席经济学家连平

、《金融时报》2008 年 5 月 25 日：《中国新规则》；《制造商开始跨越低成本》

广东生益科技人力资源部调查

日本《经济学人》2008 年 3 月刊

《福布斯》2008 年 3 月 31 日刊

2007 年 8 月 23 日路透社北京电

《华盛顿邮报》2008 年 1 月 16 日刊