吸附法脱除乙烯中少量氮气的研究

张雄福* 殷德宏 王金渠

(大连理工大学吸附与无机膜研究所 116012)

摘 要

采用重量法在电子天平上,研究了 C₂H₄ 和 N₂ 单组分在 5A、13X、丝 光沸石和炭分子筛不同吸附剂上的吸附平衡性质和扩散动力学性质。单 柱模拟变压吸附评价了炭分子筛吸附脱除 C₂H₄ - N₂(N₂ 为 4.7%)混合 组分中 N₂ 的性能,并对流速和压力的影响进行了考察。研究表明,该炭 分子筛是吸附脱除 C₂H₄ 中少量 N₂ 的理想吸附剂。

关键词:吸附法 乙烯 氮气脱除 吸附剂

前 言

随着社会生产的发展和市场经济的繁荣,对乙烯的需求量日趋增加,乙烯已成为衡量一 个国家石油化工发展的重要标志。但一些石油化工装置每年将大量含乙烯的尾气送火炬排 放掉,特别是乙烯氧化制乙醛生产装置尾气中含有大量乙烯(约65-75%)和少量氮气(小 于6%)等杂质气体,在现有生产过程中,因杂质气体的累积,除部分循环使用外,大部分尾 气送火炬烧掉,既造成了大量乙烯的浪费,又严重污染了环境。因此研究脱除乙烯中少量氮 气以回收利用乙烯,具有重要意义和实际应用价值。

目前,国内外回收乙烯的研究主要集中在回收炼厂干气(FCC)和乙烯氧化制环氧乙烷 装置尾气中的乙烯^[1,2],主要技术有深冷法、双金属盐络合吸收法、膨胀机法和吸附法几 种^[3]。吸附法因其具有工艺过程简单、投资少、操作条件缓和、无腐蚀、无污染、装置规模适 中等优点,广泛应用于回收乙烯的研究。

现所研究的炼厂干气和环氧乙烷尾气中乙烯含量均很低(小于 30%),而乙醛装置尾气 中乙烯含量高达 70%左右,回收处理难度很大,至今尚未见研究报道。本文采用非极性吸 附剂,直接从乙烯中优先吸附脱除掉氮气的方法,并利用变压吸附技术,研究乙醛装置尾气 乙烯的回收。

实验部分

1. 实验原料

* 通讯联系人 本文收到日期:1998年1月7日

气体:C₂H₄、N₂及C₂H₄-N₂混合气(N₂为4.70%)

吸附剂:5A、13X、丝光沸石和炭分子筛,均为市场上购买并经改性处理,其中沸石分子 筛原粉经加入 α-Al₂O₃或羊甘土等成型所得。其物化性能见表 1

吸附剂类型	5A	13X	丝光沸石	炭分子筛
孔径(µm)	0.5	0.74	0.66	0.40~0.70
比表面积(m ² /g)	354	305	233	298
孔容(ml/g)	0.431	0.324	0.258	0.301

表1 各种吸附剂的物性数据

2.实验装置及方法

(1)吸附平衡和扩散速率的测定

C₂H₄和 N₂单组分在各种吸附剂上的吸附等温线和扩散动力学曲线用美国进口的 Cahn-2000 真空电子天平测定,装置如图 1 所示。系统抽真空后注入气体,控制一定压力, 待吸附平衡后读出压力和重量。再注入气体重复上述实验,得到不同压力下气体在吸附剂 上的平衡吸附量。在一定压力下,记录随时间变化的吸附量,可得到吸附动力学曲线,计算 出扩散常数。

(2)单柱模拟变压吸附评价装置

如图 2 所示,吸附剂经一定条件处理后,装入吸附柱内,在一定条件下吸附,尾气送入 102GC 色谱分析,得到流出曲线。



图 1 吸附平衡和扩散速率测定装置
A:电子天平 B:恒温水浴 C:记录仪
D. 气瓶 E:压力表 F:真空泵
G:贮气瓶 H:进气阀



图 2 单柱吸附剂评价装置 A:吸附床 B:压力表 C:流量计 D:干燥器 E:三通阀 F:尾气阀

结果与讨论

$1.C_2H_4$ 和 N₂在不同吸附剂上的吸附性能

气体在吸附剂上的吸附平衡性质和扩散动力学性质,可以反映出其混合组分在该吸附 剂上的分离程度。为此,本文在 30℃下测定了 C₂H₄ 和 N₂ 单组分在 5A、13X、丝光沸石和炭 分子筛吸附剂上的吸附等温线和扩散动力学曲线,结果见图 3.4.5 和 6 所示。



由图 3、4 和 5 可见,在 5A、13X 和丝光沸石分子筛吸附剂上,C₂H₄ 的平衡吸附量均远 大于 N₂ 的平衡吸附量,表明在这类吸附剂上选择吸附 C₂H₄ 的能力远大于 N₂ 的吸附能力。 这显然是具有较强极性的沸石类吸附剂易吸附具有双键、易被极化的 C₂H₄ 所致。因此,利 用这些沸石类吸附剂难以从高含量的乙烯中直接吸附脱除掉少量氮气的。

从图 6 看出, N₂ 在炭分子筛上的扩散速率远远大于 C₂H₄ 的扩散速率,采用微孔扩散模型求出的解^[4]: $\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \exp[-n^2 \pi^2 tD/r^2]$

对其扩散常数 D/r^2 进行计算,其中 N_2 的扩散常数 D/r^2 为 2.503×10⁻⁴S⁻¹, C_2H_4 的 D/r^2 为 9.978×10⁻⁶S⁻¹。可见 N_2 的扩散常数是 C_2H_4 的 25 倍。已经知道,炭分子筛是一类非极性吸附剂,其对 C_2H_4 的吸附能力相对较弱, C_2H_4 的分子直径又大于 N_2 的分子直径,

使得 C₂H₄ 在炭分子筛上的扩散速率比 N₂ 慢得多。所以,利用炭分子筛的这种特殊吸附性能,采用变压吸附技术控制吸附时间,可直接从 C₂H₄ 中优先吸附脱除掉 N₂,达到回收利用 C₃H₄ 的目的。

2. 模拟变压吸附单柱吸附剂的评价

采用 $C_2H_4 - N_2$ 混合组分(C_2H_4 为 95.30%, N_2 为 4.70%), 在单柱炭分子筛吸附剂上, 对其分离脱除 N_2 的性能进行了评价, 并对流速、压力的影响进行考察。

(1)不同流速下的吸附性能

图 7 为在常温、一定吸附压力和不同流速下 C₂H₄ - N₂ 混合组分通过炭分子筛吸附剂 时的流出曲线。可见,在一定流速范围内, N₂ 均有一定的破点时间,长达几分钟;随着流速 增加,破点时间变短,在破点时间之前,流出的 C₂H₄ 纯度可达 100%。一般变压吸附切换时 间为几分钟、甚至几十秒,因此,该吸附剂完全可满足变压吸附所要求的切换时间,可达到脱 除 C₂H₄ 中少量 N₂ 的目的。



(2)不同吸附压力下的吸附性能

在常温、一定流速和不同吸附压力下, $C_2H_4 - N_2$ 混合组分通过该炭分子筛吸附剂时 N_2 的流出曲线如图 8 所示。

可以看出,随着吸附压力的增加, N₂的破点时间变长,表明增加吸附压力有利于选择吸附 N₂,因此,在实际应用操作中,尽量在较高吸附压力下进行。但压力太高,对乙烯的吸附 能力也增强,使得乙烯的损失也增大,另外,对设备的要求也严格。根据变压吸附的一般要求,本文认为吸附压力选 0.50MPa 为宜。

结 论

1. C_2H_4 和 N_2 单组分在 5A、13X 和丝光沸石分子筛吸附剂上的吸附等温线表明, C_2H_4

的平衡吸附量远大于 N₂ 的平衡吸附量,利用这类吸附剂难以直接从高含量的乙烯中吸附 脱除掉 N₂。

2. C₂H₄和 N₂单组分在炭分子筛吸附剂上的扩散动力学曲线表明, N₂的扩散速率远远 大于 C₂H₄的扩散速率,其扩散常数是 C₂H₄的 25 倍。因此采用该种炭分子筛吸附剂,利用 变压吸附技术,可直接从高含量的乙烯中优先吸附脱掉 N₂,达到回收利用乙烯的目的。

3. C₂H₄ - N₂ 混合组分通过炭分子筛吸附剂时, N₂ 的破点时间长,能满足变压吸附所要求的切换时间,可获得 100% 纯乙烯。增加吸附压力有利于选择吸附 N₂,该炭分子筛是脱除高含量 C₂H₄ 中少量 N₂ 的理想吸附剂。

参考文献

- [1] Raymond L. etal. Can. J. Chen. Eng. 1988, (66):686
- [2] Xian Youchang, etal. New Developments in Adsorption Separation Science and Technology.大连:大 连理工大学出版社, 1994, 223

[3]许际清,现代化工,1994(7):18

[4] Crank, J. Mathematics of Diffusion, Oxford University, London, 1956

REMOVAL OF N_2 FROM C_2H_4 - N_2 MIXTURE BY ADSORPTION

Zhang Xiongfu Wang Jinqu

(Research Center of Adsorption and Inorganic Membrane,

Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT

The sorptive and diffusive properties of C_2H_4 and N_2 on different kinds of adsorbents have been investigated by gravimetric method. It has been shown that the diffusivity of N_2 is much larger than that of C_2H_4 on the carbon molecular sieve; the equilibrium adsorption amount of C_2H_4 is larger than that of N_2 on 5A, 13X and mordenite zeolites. The results gained by the single – column experiment indicate that the breakthrough time of N_2 is long and that ethylene with purity of 100 % can be obtained when $C_2H_4 - N_2$ mixture goes through the carbon molecular sieve adsorbent; the increase of adsorption pressure is beneficial to the selective adsorption of N_2 . Thus, N_2 may be removed from $C_2H_4 - N_2$ mixture by the carbon molecular sieve directly. This carbon molecular sieve is a kind of ideal adsorbent for removal of N_2 from $C_2H_4 - N_2$ mixture.

Keywords: Adsorption, Ethylene, Removal of nitrogen, Adsorbent