

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/047

B01D 53/72 B01D 53/82



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198722.7

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110345C

[22] 申请日 1996.9.25 [21] 申请号 96198722.7

[30] 优先权

[32] 1995.12.6 [33] JP [31] 317909/1995

[32] 1996.4.9 [33] JP [31] 86878/1996

[86] 国际申请 PCT/JP96/02773 1996.9.25

[87] 国际公布 WO97/20618 日 1997.6.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.6.1

[71] 专利权人 宇宙工程公司

地址 日本大阪府大阪市

共同专利权人 出光工程公司

[72] 发明人 川井利长 田原弘 铃木谦一郎

[56] 参考文献

JP57-42319A 1982.03.09 B01D53/34

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

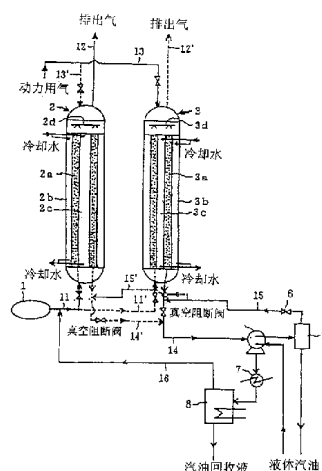
代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 3 页

[54] 发明名称 处理及回收废气中所含气态烃的方法

[57] 摘要

一种处理废气中气态烃的方法，使用单一塔或多塔结构的吸附剂层，方法包括：(1) 双圆筒或多圆筒型吸附装置，其中的每个吸附剂层由冷却水间接冷却；(2) 每个吸附剂层由下列材料的一种或多种填充：活性炭，合成沸石及疏水硅胶；(3) 吸附和脱附转换的时间控制在 1—15 分钟；(4) 在脱附过程中，每个吸附剂层在真空下抽空，同时，使用部分从吸附剂层抽出的干净气体和/或空气洗涤每个吸附层；以及(5) 气态烃可以从排出的清洗气体中回收。本方法可以防止每个吸附剂层内的异常升温，增强了整个装置的安全性。同时，本方法还可以使经处理后的排放至大气中的废气内所含气态烃的含量减少到体积的 1% 或更少。



1. 一种处理或回收废气中气态烃的方法，通过采用一对吸附装置交替进行吸附和脱附过程，其中含有气态烃的废气通过其中一个吸附装置，使气态烃被吸附剂层所吸附，从而使从此吸附装置排出的经处理后的废气中几乎不含有气态烃，同时，另外的吸附装置转换到脱附过程，被吸附剂吸附的气态烃用真空泵抽出使其与吸附剂层分离，这样，气态烃可以从分离流出的清洗气体中回收，所述方法特征在于：

(1)采用双圆筒或多圆筒型吸附装置作为所述的吸附装置，其中每个吸附剂层由冷却水间接冷却；

(2)吸附剂层包括采用疏水硅胶并置于气流的上游侧的第一层和采用活性炭并置于气流的下游侧的第二层；

(3)吸附和脱附过程的转换时间设定在 1-15 分钟；

(4)在脱附过程中，每个吸附剂层在真空下抽空，与此同时，使用部分从吸附剂层抽出的干净气体和/或空气清洗每个吸附层；以及

(5)从流出的清洗气体中回收气态烃。

2. 一种处理或回收废气中气态烃的方法，通过采用一对吸附装置交替进行吸附和脱附过程，其中含有气态烃的废气通过其中一个吸附装置，使气态烃被吸附剂层所吸附，从而使从此吸附装置排出的经处理后的废气中几乎不含有气态烃，同时，另外的吸附装置转换到脱附过程，被吸附剂吸附的气态烃用真空泵抽出使其与吸附剂层分离，这样，气态烃可以从分离流出的清洗气体中回收出来，所述方法特征在于：

(1)采用双圆筒或多圆筒型吸附装置作为所述的吸附装置，其中每个吸附剂层由冷却水间接冷却；

(2)每个吸附剂层用以下材料中的一种或多种填充：活性炭、合成沸石及疏水硅胶；

(3)吸附和脱附过程的转换时间设定在 1-15 分钟；

(4)在脱附过程中，每个吸附剂层在真空下抽空，与此同时，使用部分从吸附剂层抽出的干净气体和/或空气清洗每个吸附层；以及

(5)气态烃从流出清洗气体中回收，作为在脱附过程回收废气中气态烃的方法，采用真空排出与清洗操作的组合，其步骤包括：

(1)采用完全干燥型的真空泵抽出流出的清洗气体，并使其气压超出正常大气压升到 10 个大气压，以及

(2)通过使用与废气中气态烃相同性质的液态烃作为真空泵的冷却

5 介质以提高流出清洗气体中气态烃的浓度，并且将所述气态烃返回到脱附装置的出口管，或者在完成吸附过程后，通过注射与废气中的气态烃相同性质的液态或气态烃到吸附装置中以清洗装置，再进行真空排出；然后，通过冷却以加速气态烃的液化，或者，通过吸收的方法加速气态烃的回收。

10 3. 一种处理或回收废气中气态烃的方法，通过采用一对吸附装置交替进行吸附和脱附过程，其中含有气态烃的废气通过其中一个吸附装置，使气态烃被吸附剂层所吸附，从而使从此吸附装置排出的经处理后的废气中几乎不含有气态烃，同时，另外的吸附装置转换到脱附过程，被吸附剂吸附的气态烃用真空泵抽出使其与吸附剂层分离，这样，气态烃可以从分离流出的清洗气体中回收，所述方法特征在于：

15 (1)采用双圆筒或多圆筒型吸附装置作为所述的吸附装置，其中每个吸附剂层由冷却水间接冷却；

(2)每个吸附剂层用以下材料中的一种或多种填充：活性炭、合成沸石及疏水硅胶；

20 (3)吸附和脱附过程的转换时间设定在 1-15 分钟，并在所述的吸附和脱附的转换过程中，至少要用一定量的空气使脱附过程中形成的减压状态恢复到常压状态；

(4)在脱附过程中，每个吸附剂层在真空下抽空，与此同时，使用部分从吸附剂层抽出的干净气体和/或空气清洗每个吸附层；以及

(5)从流出的清洗气体中回收气态烃。

25 4. 根据权利要求 2 的处理或回收废气中气态烃的方法，其特征在于将通过冷凝流出清洗气体的液化步骤中的部分未被冷凝的废气返回到吸附装置的入口处。

30 5. 根据权利要求 1， 2， 3 或 4 的处理或回收废气中气态烃的方法，其特征在于从所述的吸附剂层排放至大气中的废气内所含气态烃的浓度可减少到占体积的 1%或更少。

处理及回收废气中所含气态烃的方法

5 技术领域

本发明涉及简便而有效地从含有气态烃的废气中回收气态烃的方法。

10 本发明也涉及处理废气中的气态烃的方法,以便通过将该废气中所含一种能引起光化学烟雾的气态烃物质的浓度减少到体积的 1%或更少,处理后而可以排放。

技术背景

15 被排放到空气中的气态烃(一种能引起光化学烟雾的物质)的浓度,不仅在发达国家,如美国、欧洲国家及日本等国的法律中被严格控制,而且在台湾、墨西哥及中国也同样受到控制。

20 尽管每个国家依据自身的条件制定不同的限制标准,但除了日本以外的发达国家基本上采用由美国环境保护局(EPA)制定的限制标准,即体积百分比占 1%或更少(38 毫克/升或更少)。其中,美国及欧洲国家严格遵照这一标准。近来甚至制定了更加严格的标准。

25 挥发性烃在储存或运输时的装卸过程中会排放出含有气态烃的废气,因此要特别关注。能产生上述废气的情况包括:运油卡车、列车、储油罐及国内贸易中的运油船等。

众所周知,处理及回收废气中的气态烃常常采用的技术主要包括以下几种方法:

- 30 (1)基于不挥发性烃溶剂吸收的方法(即常压吸收、减压回收的办法);
- (2)基于气体分离膜的薄膜气体分离法;
- (3)低温处理方法,该方法中废气被冷却到极低的温度;以及
- (4)基于活性炭或分子筛吸附的方法。

35 在上述(1)-(4)方法中,作为吸收方法(1)的一个例子,在日本特许公

报 No.54-8632 中有详细的描述,具体方法是将废气通过一种不挥发性烃的溶剂,或经过洗涤,此时易挥发性烃溶于其中,而不溶于其中的气体被排放到大气中。然后,将含有挥发烃的溶剂放到一个真空容器中将挥发烃蒸汽与不挥发溶剂彼此分离。在此方法中,被分离出来的挥发性烃经等同性质的液态烃洗涤后得以回收,而在分离步骤中回收的不挥发溶剂则可进一步使用。此方法在日本被广泛采用。

在其他国家中最常采用的方法是上述吸附方法(4),即采用活性炭的吸附方法。活性炭吸附方法代表的例子在日本公开特许 No.57-14687 和 No.57-42319 及日本特许公报 No.59-50715, No.59-50716 及 No.2-46630 中有所报导。与前述吸收方法(1)相比,两者在体系上基本上是一致的,技术上的差别仅在于以活性炭的吸附来代替不挥发烃溶剂的吸收过程。因此,前述吸收方法(1)也可以被认为是在流化床中以液体作为吸附剂的方法。

然而上述吸收方法(1)存在着一个显著缺点即该真空容器必须被减压到约 3 毫米(3mmHg)汞柱的压力时,废气才能达到美国环保局(EPA)的排放标准,这是因为经处理后排放到空气中的废气里气态烃的浓度仅仅是由真空容器的真空度所决定的。

然而,在如此高的真空度下,真空泵是难以实现每小时处理数百立方米的废气的。所以,采用上述吸收方法(1)来达到 EPA 的标准是不可能的。

另一方面,上述吸附方法(4)则能轻易达到 EPA 的标准,前提是要找到一种可行的办法来去掉吸附气态烃时所产生的大量吸附热。

然而,使用活性炭吸附气态烃所产生的吸附热的数量为 10~15 千卡/摩尔。例如:装满一辆油罐卡车汽油每小时要产生数百立方米的废气。而若这些含气态烃高达 20%至 50%体积的废气被活性炭吸附的话,将产生极大量的吸附热。

如果去掉吸附热的办法不适当的话,活性炭吸附层的温度将迅速上升,导致局部过热甚至引起着火或爆炸。事实上,这样的事故以前曾屡见报导。活性炭的使用使得这样的事故更易发生,因为活性炭本身是一种易燃的吸附剂。另一个引起上述事故的潜在原因是聚合热的产生,此

热量是由于在活性炭吸附剂的催化作用下,被吸附的重烃分子之间的聚合所致。

5 正因为此,人们一直在进行多种尝试去发现在工业上可行的、能够去掉采用活性炭吸附方法而产生的巨大吸附热的方法。

10 现有技术的一个例子是围绕活性炭吸附层安装环流冷却水管或者在活性炭吸附层中埋置冷却水管。然而这些方法,在需要使用大量活性炭的同时,所需要的冷却水量也甚为巨大。

这是因为为了安全起见,活性炭吸附层内的温度要保持在 60 °C 或更低,在使用显热的水冷却时,由于活性炭吸附层所产生的吸附热远远大于冷却水所能带走的热量,因此必须使用更大量的冷却水才行。

15 为了解决这个难题,日本特许公报 No.59-50716 提供了一种使用一种有机液体(例如液态汽油)来替代冷却水的方法。此溶剂沸点低于 100 °C,接近室温。

20 据此方法,由于利用了有机液体的蒸发潜热,所以大量的吸附热可以被去掉而并不需要极多的有机液体。为便于说明,以液态汽油为例,1 千克汽油沸腾时可以吸收接近 100 千卡的潜热。(相反,1 千克水则只能吸附 1 千卡/度的显热)。

25 随着该技术的发展,关于“如何去掉大量吸附热的难题”似乎已得到了解决。然而,有关吸附层的安全性又成为了新的难题。

特别是因为活性炭本身即为一种易燃物质,人们不禁要问,将像汽油这样更加易燃的物质放进活性炭吸附层内的管路里是否安全。

30 为了克服上述活性炭吸附方法的缺陷,也为了处理那些大量含高浓度气态烃的废气,人们提出了替代方法,即以吸附与吸收或膜气体分离法组合的办法,而不是用单独吸附方法处理废气。

35 在这种组合的方法中,由于事先使废气进行吸收过程或膜气体分离过程,再进行活性炭吸附,进入活性炭层的气态烃的浓度已降至一个较低的水平,其结果是可以使活性炭吸附层产生尽可能少的吸附热。这样

即便是减压情况下冷却水的沸点降至 80 °C 或更低，仍有可能防止由于活性炭层局部过热引起的温度上升，甚至可以避免活性炭层内的温度过高。

5 与前述的以汽油代替冷却水的现有技术方法相比较，这种组合的方法更趋于安全，主要归功于它提供了一种使活性炭层内部温度均匀分布的方法以实现保持温度在一个较低的水平。

10 但这种以吸收或膜气体分离与吸附组合的方法同样存在弊端，这种组合有时过于浪费，而且整个处理过程变得复杂化。

15 所以，本发明的目的在于提供一种处理废气中所含气态烃的方法，同时要防止每个吸附层内的异常升温以增强吸附装置的安全性，并且，经处理后释放到大气中的废气里所含残存气态烃的量在 1%(体积)或更少。

考虑以上这些因素，本发明人通过大量研究而实现了本发明。

本发明概述

20 本发明提供一种处理或回收废气中气态烃的方法，通过采用一对吸附装置，交替进行吸附和脱附过程，使含有气态烃的废气通过一个吸附装置后，其中的气态烃被吸附层吸附，使经吸附装置释放的经处理后的废气中几乎不含有气态烃。

25 同时另一吸附装置转换到脱附过程，被吸附剂吸附的气态烃由真空泵抽出，使气态烃从吸附层中分离出来，这样，气态烃可以从被分离的流出清洗气体中回收，本方法特征是：

(1)整个吸附装置分为双圆筒型或多圆筒型，其中的每个吸附层由冷却水间接冷却；

30 (2)每个吸附层由下列一种或多种材料填充而成，它们是活性炭、合成沸石及疏水硅胶；

(3)从吸附过程转换到脱附过程的切换时间设定为 1-15 分钟；

(4)在脱附过程中，每个吸附层在真空下抽空，与此同时，使用部分从吸附层抽出的洁净气体和/或空气清洗每个吸附层；以及

35 (5)气态烃可以从流出的清洗气体中回收。

本发明也提供处理或回收废气中气态烃的方法，该方法包括，在脱附过程中，采用抽真空与清洗操作的组合实现从废气中回收气态烃的目的，该方法包括的步骤如下：

5 (1)采用完全干燥型真空泵抽出流出清洗气体，并使其气压超出正常大气压升到 10 个大气压；以及

(2)通过使用与废气中气态烃相同性质的液态烃作为真空泵的冷却介质以提高流出清洗气体中气态烃的浓度，并且将所得到的气态烃返回到脱附装置的出口管中，或者在完成吸附过程后，通过注射与废气中的气态烃相同性质的液态或气态烃到吸附装置中进行清洗装置，真空下将其排出；然后，

10 通过冷却来加速气态烃的液化，或者，通过吸收的方法加速气态烃的回收。

附图的简要描述

15 图 1 是按本发明具体实施方案，描述一种处理及回收废气中气态烃的方法的流程图；

图 2(A)-2(B)是用于说明本发明的吸附装置的实例示意图，其中图 2(A)是一个双圆筒型吸附塔的水平剖面图而图 2(B)是一个多圆筒型吸附塔的水平剖面图；以及

20 图 3 是按本发明的一个以纤维状活性炭做为吸附剂的吸附塔的一个实例的说明图。

实施本发明的最佳方式

25 尽管用于本发明的吸附剂的类型没有被限定，只要它是活性炭、合成沸石及疏水硅胶中的一种或多种，但实际上，活性炭因其极佳的吸附活性及廉价易得而被认为是优选的吸附剂。其中颗粒状活性炭和纤维状活性炭是用于此目的的典型例子。疏水硅胶可使用任何类型，较优选的做法是用商业可得的硅胶经化学品处理，比如用三甲基氯硅烷处理而获得疏水性，或者通过高温处理硅胶使其具有疏水和亲脂性。

30 使用“具有疏水及抗静电性的硅胶”做为吸附剂是特别优选的。这种硅胶可以通过将商业硅胶浸泡到电金属盐的溶液中(例如：硫酸铜或氯化锌)或者浸于抗静电剂中(例如：Stadis 450, 杜邦制造)，然后，将其在 250 °C 到 500 °C 之间进行热处理即可。之所以如此处理，是因为硅胶易于积累静电荷，而其作为吸附剂用于处理含有气态烃的废气过程中必然引起静电积累，从而可能会引起着火、燃烧或爆炸。

优选地，使用经热处理的、具有疏水性的硅胶作为吸附剂是为了令其仅吸附废气中的气态烃而避免对水份(湿气)的吸附。

5 在本发明中，活性炭或疏水硅胶的使用不受限制，同时，也不排除其他固体吸附剂的使用，例如：合成沸石或陶(瓷)土，因为它们对废气中的气态烃同样具有亲合力。

10 尽管对上述合成沸石或疏水硅胶的吸附微孔的平均直径没有特别的限制，但优选是在 4-100 埃。用于测量上述平均吸附孔径的方法是汞渗透法和氮吸附法(根据 BET 和 Kelvin 方程及凝聚作用)。前面提及的吸附剂皆可以以单层、多层及混合层的形式填充于吸附塔中。

15 例如，当处理的废气中含有苯时，且使用的吸附塔为双层结构，优选采用疏水硅胶做为第一层处于气流的上游侧，而使用活性炭做为第二层位于气流的下游侧。

20 上述固体吸附剂，例如，活性炭、合成沸石及瓷土，单独做为吸附剂层时皆表现为对气态烃较强的亲合性。这些固体吸附剂还被用于绝热材料。

25 考虑到前文提到的几点弊端，本发明人经细致研究已成功地解决了前面提及的困难，即采用双圆筒型或多圆筒型吸附装置，其中的每个吸附层由冷却水(常压或减压下)间接冷却，解决了迅速去掉每个吸附剂层的吸附热的难题。

按照本发明，使用上述结构的吸附装置，即使是使用易燃的活性炭做为吸附剂，也可以实现安全且有效地吸附废气中的气态烃。

30 参照图 2(A)-2(B)，用于本发明的吸附装置的例子现描述如下，其中图 2(A)是一个双圆筒型吸附塔的水平剖面图，而图 2(B)是一个多圆筒型吸附塔的水平剖面图。

35 用于本发明的优选的吸附装置是以如下方式安装的一套双圆筒型吸附塔，如图 2(A)所示：吸附剂 51 填充在圆筒 52 内，作为冷却吸附剂 51 夹层的冷却水圆筒 53a，53b 置于吸附剂 51 的内部及外部，它们都

被安装在吸附塔 50 内部。当需要更大数量的吸附剂时，则应采用多圆筒型吸附塔，如图 2(B)所示，在吸附塔 60 内，吸附剂 61a，61b 分别填充于圆筒 62a，62b 中，冷却水圆筒 63a，63b，63c 位于吸附剂 61a，61b 的内外以达到冷却目的。

5

无论是在上述的双圆筒型吸附塔 50 还是在多圆筒型吸附塔 60 中，冷却水皆以常压或减压下与废气流相反方向循环流动。

10

为了增强冷却效率，冷却水圆筒与装填吸附剂的圆筒应安装得较近为宜，对于多圆筒型吸附塔 60 来讲，要考虑到吸附热传到冷却水的距离，或者每个吸附剂层的厚度，同时依据吸附剂的类型及性质上的差异，在安装上有较大不同。

15

通常而言，尽管实际的热传导时间决定于活性炭颗粒的直径及其温度的高低，但颗粒状活性炭在填充到 4 英寸(101.6mm)或更厚时，便不能够在短时间内将吸附热传送到冷却剂层。

20

因此，如果颗粒状活性炭填充达 4 英寸或更厚时，环流方向的冷却难以将热量带走，很多热量将随气流沿垂直方向上升。在这种情况下，将引起局部异常升温，最终导致火灾发生。在本发明中，由于采用了多圆筒型结构克服了上述缺点，根本在于这样一个很厚的粒状活性炭层被分为多层结构。

25

在本发明中，纤维状活性炭亦可采用，其原料碳纤维的直径在大约 10 微米左右。这些碳纤维可以被做成不同的形态，如毡型(无纺纤维)、薄片型及蜂窝型，应用于不同条件下。

30

纤维状活性炭具有独特的表面积、 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 甚至更大，如此便提供了大约两倍于颗粒状活性炭的接触面。

35

这样，使用纤维状活性炭作为吸附剂，将使得与气态烃的接触机会大大增加。换言之，它提供了对气态烃的更强的吸附能力。同时，还因为碳纤维的外表面带有微孔，所以表现出了相当高的脱附率。(纤维状活性炭表面微孔的平均直径在 20~30 埃，接近颗粒状活性炭的一半。而较小的平均孔半径对于减少对具有较大分子半径的重烃的吸附是非常有效的，因此，成为更为有用的吸附剂)。

尤为特别的是，用于处理同等数量的气体，纤维状活性炭的用量仅为颗粒状活性炭的十分之几。这样，由于纤维状活性炭具备如此好的效果，以致于吸附热的传导距离(或者说活性炭层的厚度)可以减少到使用颗粒状活性炭时的十分之几。利用上述这些效果，实施本发明优选的做法即是采用纤维状活性炭作为吸附剂，且可以将其做成前述的不同形态，如毡型(无纺纤维)、薄片型及蜂窝型。

现参照图 3 描述纤维状活性炭用于本发明的一种情况。图 3 是依据本发明说明采用纤维状活性炭置于吸附塔中的一个实施例的示意图。

在本发明中，优选采用双圆筒型吸附塔 70，按如下方式构建，将纤维状活性炭圆盘 71 做成一个个具有一定厚度的夹圆盘形状，如图 3 所示，圆盘 71 被以一个特定的间隔置于吸附剂夹层圆筒 72 中，而冷却水圆筒 73a、73b 则从内外冷却圆筒 72。以这种结构做成的吸附塔 70 能够较完美地利用纤维状活性炭的优势。图 3 中的字母 A 表示空隙空间。

根据本发明，优选采用分别于图 2(A)，2(B)及 3 中所示的吸附塔 50，60 及 70，并且如上面所描述的那样，将冷却水与吸附剂层做成“三明治”结构。如此，热量会很快传导给冷却水，从而有效地阻止由于吸附热和局部过热引起的在吸附层的热量聚集。其结果是，即使采用易燃的活性炭仍可保证操作安全。

在本发明中，当使用不易燃的吸附剂时，比如合成沸石或疏水硅胶，不必顾虑由于局部过热引起的吸附剂着火或燃烧的危险。若选择适当的冷却介质和冷却方法，吸附剂层可以设定在 25 英寸(635 毫米)厚。

为了防止意外着火或爆炸，本发明人通过利用蒸发潜热，找到了迅速去掉吸附热的办法，实现了本发明。即根据所用吸附剂的类型和性质，采用不同厚度的吸附剂层(或不同厚度的双层筒)，以及采用如前所述的在常压或减压下水的循环冷却。

在本发明中，为了避免产生吸附热，吸附和脱附过程的转换时间(或称交替时间)设定在 1 到 15 分钟之间。如果按惯例，交替时间被定在 4-20 小时之间(化工手册第 4 版 1982.4.25 出版)，但在本发明中，交替时间设

定在 1-15 分钟、优选为 3-10 分钟更好，特别优选是在约 5 分钟。

5 在本发明中，交替时间控制在 1-15 分钟是为了把每个吸附剂层的温度控制在比空气温度稍高的温度上，通过限制气态烃的吸附量，从而抑制因吸附热引起的异常升温，同时还需通过单独采用被广泛使用的工业水作为冷却剂迅速散发掉每个吸附剂层产生的热量来实现。

10 如上所述，本发明中的吸附装置的交替时间很短。作为本发明的特征，是指在一个吸附过程完成后，转换为脱附过程时，或在进行脱附过程时，装置所进行的是一种组合操作即“抽真空同时进行清洗”。

15 相对于很短的吸附时间，使脱附过程也在较短的时间内完成的可能方法有(a)增加脱附塔的温度及使用真空，(b)增加清洗的气体的量及使用真空，或(c)二者兼用。

然而，若采用第一种做法，即升高脱附塔的温度，当其再转换为吸附过程时必须冷却之。若蒸气容易获得的话，这种方法虽然不会产生大问题，但以通电的方式加热脱附塔则是很不经济的。

20 当然，在 1-15 分钟内不时地进行冷却、加热的循环并不是不可能的。如果按传统的操作方法，交替时间设定在 30 分钟到几个小时，虽然所述的冷、热转换的难题不会出现，但这样操作的后果是不能保证热传导平稳进行，而且是否能达到预期效果还未可知。

25 本发明发现了以缩短交替时间至 1-15 分钟和同时使用“清洗气体和真空”两种方法作为脱附手段，使其适合于处理和回收易产生蒸汽地方的废气中的气态烃，比如汽油贮存地和加油站尤其适用本发明。

30 本发明中，另一个优选的进行脱附过程的办法是采用完全干燥型的真空泵从每个吸附剂层中抽出被吸附的气态烃。

35 如果真空泵是液体环流真空泵，且其中密封的液体是水的话，它的真空度不可能超出水的蒸汽压。在这种情况下，因为商品化的水泵所能获得的真空度至多为 50mnHg，所以有必要采用气体喷射泵(按日本公开特许 No.57-14687 所报导的)。

如果所采用的密闭液体是像乙二醇之类的液体,它本身与气态烃没有亲合力,却具有很低的蒸汽压。从抽出的气态烃与密闭液体的混合物中分离气态烃时,便会出现现在表层形成乳浊液的潜在问题。而且,分离出的密闭液体还需要被冷却和再循环利用。

5

根据上述理由,优选使用一种完全干燥型的真空泵,例如一种由 Hori Giken Kogyosha 制造的“高真空(最大真空度为 7mmHg)及高容量($50\text{m}^3/\text{min}$)的真空泵”,而不使用液体环流真空泵。

10

本发明方法所特有的特征是每个吸附剂层(脱附层)在脱附过程中被抽真空同时被清洗,而且从每个吸附剂层中抽出的部分洁净气体和/或空气在该过程中可作为辅助手段。和传统方法相比,为了减少清洗气体的用量,本方法中采用真空排出作为主要脱附手段,以空气或其他气体作为辅助手段。

15

现将本发明中从流出的清洗气体(前面提及的完全干燥型真空泵的出口气体)中回收气态烃的方法描述如下:广为人知的方法包括以下几种:

20

- (1)冷却流出的清洗气体直到其中的气态烃发生液化的方法;和
- (2)用与气态烃相同性质的液态烃洗涤流出的清洗气体以便于其中的气态烃为液态烃所吸收的方法。

25

然而,若被吸附的气态烃进行脱附过程时使用了较大量的清洗气体,则流出的清洗气体中气态烃的浓度将变得低于特定标准,从而使如此低浓度的气态烃既不能被液化,也不能为上述两种方法(1)和(2)所吸收。

30

流出的清洗气体中如此低浓度的气态烃很难达到它的露点。例如,要想冷却含 12.95%(体积)正戊烷的流出清洗气体至其中的正戊烷发生液化,我们注意到在此条件下其中正戊烷的露点为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。因此,除非流出的清洗气体被冷却至或低于此温度,否则正戊烷是不会发生冷凝的。

35

使用上述方法(2)同样会出现问题。如果包含在流出清洗气体中的气态烃组分的蒸气压比用于清洗它的同样性质的液态烃在常压下的蒸气压低的话,气态烃组分也不会被洗它的液态烃所吸收。(例如,假设

要用液体汽油来清洗空气与汽油汽的混合气，如果该混合气中汽油汽的蒸汽压低于常压下液体汽油的蒸汽压，即使令该混合气通过液体汽油，其中的汽油汽也不会被吸收。)

5 为了用前面所说的液化方法(1)和吸收方法(2)有效地回收气态烃，流出的清洗气体中气态烃的蒸汽压通常要达到 350mmHg 或更高，(气态烃的含量要达到 45%(体积)或更高)最好能达到 50%(体积)或更高的密度。

10 为了解决这个难题，除了采用抽真空作为脱附过程的主要手段及采用空气或其他气体作为辅助手段以减少清洗气体的用量，本发明人还提出了一种新的解决办法，包括：

(A)以完全干燥型的真空泵抽出口气体(流出的清洗气体)并使其气压超出正常大气压，上升到 10 个大气压；以及

15 (B)通过使用与废气中气态烃的相同性质的液态烃作为真空泵的冷却介质取代通常使用的水或空气来增加流出的清洗气体中气态烃的密度，并且将最终的烃蒸汽返回到吸附装置的出口管，或者通过在完成吸附过程后注射同样性质的气态或液态烃到吸附装置中以便于清洗装置，再真空下排出；然后，

20 ——通过冷却加速气态烃的液化；或者，
——通过吸收的方法加速气态烃的回收。

本发明的上述创新的方法取得了实效，首先说如何“加速气态烃的液化”，我们以“含 12.95%(体积)的正戊烷的流出清洗气体”为例，在
25 这种情况下，正戊烷不能液化除非冷却流出的清洗气体至约-15 °C 或更低。

相反，如果正戊烷的含量增加到 25%(体积)，且出口气体(流出的清洗气体)的气压升到 2 个大气压，此时，正戊烷组分的露点大约变为 18
30 °C，这样正戊烷可以在此温度或低于此温度下冷凝为液态。这种 18 °C 的气体冷却温度是比较容易达到的。

从前面所述可知，使用(兼用)上述处理方法(A)和(B)，流出清洗气体中的气态烃可以很容易地被液化，从而以一种有效的方式回收气态
35 烃。

现在，介绍如何“通过吸收的方法加速回收”。我们已经讲过，通过吸收的方法有效地回收气态烃的前提是气态烃的含量在 45%(体积)或更高，并且气态烃的含量低于 45%(体积)时，有效地回收它们几乎是不可能的。前面所说的“同样性质的液态烃”包括，除了含有同样组份、同样浓度的一种混合液态烃，还包括组分相同、浓度不同的混合液态烃以及相同的主要组分、不同浓度的混合液态烃。

根据本发明所提到的新方法，增加流出清洗气体中气态烃的含量是可以实现的，从而产生这样的效果，即通过吸收的方法加速回收。(需要指出的是，“加入与废气中的气态烃同等性质的液态烃的想法只是一种构想，是一种全新的技术构思，不是以前的现有技术可推断出来的。”)

在本发明中，真空泵的出口气体(流出的清洗气体)的压力设定为 10 个大气压或更低。从能量消耗这一点上来讲，优选设定在 2 个大气压或更低。之所以在前面的新方法中表达为“超出常压”，是因为这是使真空泵能抽出流出的清洗气体的必要的先决条件。

现在描述吸附和脱附过程之间的转换。前面已讲过，本发明的显著特点即在于每个吸附剂层主要通过真空排出进行脱附。要想使脱附过程中形成的减压状态恢复到常压状态，优选至少使用一定量的空气。

这是因为，主要通过真空排出的脱附方法不可能完全脱去吸附的气态烃，所以，至少需要一定量的空气使每个吸附剂层完全脱附且返回至初始状态。由于所用的空气中含有气态烃，因此，把它们返回到吸附装置，并与废气混合以进行随后的吸附处理。

本发明的方法尤其适合于由废气中回收所含的多种成分。例如，本方法非常适合于从含有汽油汽的废气中回收汽油。

本发明不仅仅适用于回收多组分气体成分，也可用于从废气中回收其中的单一成分，如苯、甲苯、环己烷。需要指出的是，以前没能建立起安全而有效地从废气中回收其中的单一成分的方法。

下面举一具体实例来说明如何用本发明的方法从含有单一成分的废气中回收这一成分。

在单一组分的体系中，理想的是能够回收纯的单一成分，而不象多组分系统那样。因此，注意在使用处理设备时，不要被其他成分污染。特别是，最好采用一套塔式吸附装置，且按照“一个冷却水层，一个成分 A 的吸附层，一个冷却水层，一个成分 B 的吸附剂层”的顺序安装其中的吸附层及冷却吸附剂层的冷却水层。

上述的吸收回收方法(2)通常不用于从真空泵中抽出的废气内回收某单一成分，因为用此方法会在吸收塔中残留一定量的这一成分。解决这一问题的方法是采用不同的吸收塔用于吸收每一成分，或把吸收塔中的内部空间分隔开来。

另一方面，如果采用本发明所述“通过冷却流出的清洗气体使之冷凝至液态从而回收烃”的方法，一个优点是可以通过对每一成分设定不同的冷却条件以避免被其它组分污染。此种冷却方法的另一个优点是可以形成新的可传输装置。因此，本发明建议采用此冷却方法。

在实施本方法时，通过冷却的方法使流出的清洗气体发生液化是极为有效的，而且冷却之前使真空泵抽出的流出的清洗气体的压力升高到 10 个大气压，最好是 2 个大气压而超出正常大气压。同时，在完成一个吸附过程后，为了清洗吸附装置，在吸附装置被转换到脱附过程之前，立即注射同等性质的液态烃至吸附塔中，然后真空排出。

在本发明的方法中，也可以采用为人所熟知的 PSA 方法， PTSA 方法， VSA 方法或 VTSA 方法，它们皆在本发明的范围之内。

实施例

下面参照图 1，说明实施本发明的一个实施例，图 1 是根据本发明实施方案描述处理及回收废气中气态烃的方法的流程图。

本实施例是处理及回收废气中气态烃的方法的一个实施例。其中如图 1 所示的， 2 和 3 表示两个吸收塔，内装两个装载吸附剂的圆筒 2a 和 3a，减压水在外部圆筒 2b， 3b 和内部圆筒 2c、 3c 之间循环，这样“减压冷却水”可以从内外循环冷却吸附剂层， 2d 和 3d 代表两个喷水装置，如图 1 所示设置。在本实例中，作为吸附剂的为颗粒状活性炭 (“Ryujō Klakuro”，由 Takeda Chemical Industries, Ltd. 制造)。

下面参照图 1，详细描述本实施例。由废气源 1 产生的废气(内含约 40%体积的汽油气)通过一个吹风机(未显示)或依靠其自身压力通过气体进料管 11(或 111)进入到吸收塔 2(或 3)内的装有吸附剂的圆筒 2a(或 3a)中。

5

经吸附过程处理后的废气通过吸收塔 2(吸收塔 3，经脱附过程后)顶部的排出管 12(或 12')排放到大气中，其中所含汽油汽的量为 1%(体积)或更少(可作为洁净气体)。

10

在处理过程中，吸收塔 2 和 3 被交替用于前述的吸附过程和后面要提及的脱附过程。在本实施例中，两个过程的转换时间设定在大约 5 分钟。

15

从内外冷却附剂层的冷却水通过挡板(未显示)形成涡流，且以与废气流动方向相反的方向流过吸附剂层。上述挡板安装在循环减压水流经的外部圆筒 2b，3b 和内部圆筒 2c，3c 中。

20

完成吸附过程后，用一个完全干燥型的真空泵 4(由 Hori Giken Kogyosha 制造的振动干燥型真空泵)，通过一个流出清洗气体的导出管 14'(或流出的清洗气体导出管 14)抽吸收塔 2(吸收塔 3，在转换到脱附过程后)中的吸附剂层使之脱附。在此操作过程中，从一个清洗气体进料管 13(或清洗气体进料管 13')引入清洗气体作为辅助手段。

25

尽管没有说明，在吸附操作中由塔顶排出的部分干净气体用作了上述的清洗气，完全干燥型的真空泵 4 的工作压力约为 25 托。另外，真空泵 4 的出口气体(流出的清洗气体)在加压至 2 个大气压后被排出。

30

以液体汽油作为真空泵 4 的冷却剂时，由于含有汽油汽的流出清洗气体与液体汽油发生热交换，使液体汽油中包含有汽油蒸气，我们可以采用气-液分离器 5 将它们分为汽油蒸汽和液体汽油。

35

挥发的汽油蒸汽返回到流出的清洗气体导出管 14 和 14'处，(每个真空阻断阀处于关闭状态下的逆流部分)。14 和 14'与吸收塔 2、3 及真空泵 4 通过一个阻尼阀 6 和汽油蒸汽进料管 15 和 15'相连接以完成排气操作。这样就增加了流出气体中汽油蒸汽的浓度。排气操作中抽出的烃返回到初始吸收塔的入口处(未显示)。

完成上述操作后，每个真空阻断阀处于打开的状态，这样，脱附后排出的流出清洗气体中所含的汽油蒸汽的浓度得以增大，该气体通过真空泵 4 和冷却单元 7 送入到汽油回收单元 8 中。

5

使用氟里昂作为冷却单元 7 和汽油回收单元 8 的冷却剂。气态烃在回收单元 8 中被冷凝，包含有流出清洗气体中的汽油蒸汽以液体汽油的形式被回收。

10

由于在汽油回收单元 8 未被冷凝的那部分废气中还有一些汽油蒸汽，这些废气就通过一个反馈管 16 返回到废气进料管 11 中且与来自废气源 1 的废气混合后进行进一步的吸附过程。

15

喷水装置 2d 和 3d 用于确保操作的安全性。它可以监测温度异常及烟雾，一旦吸附剂层出现紧急情况，它就能够自动启动并向各个吸附剂层喷水。有时也可用氮气代替水。

20

在前述的实施例中，由于吸附和脱附过程之间的转换时间仅为 5 分钟，吸附的气态烃的量不超过 2%。而且我们以创新的设计改进吸附剂层的冷却方式，最终，实现了防止吸附剂的局部过热，在整个操作过程中，吸附剂层几乎保持在室温。

25

通过出口管 12 和 12' 排放到空气中的气体内所含汽油蒸汽的量实际上为 0%(体积)。

本发明并不受前面所述的实施例的限制，可以在本发明范围内进行改进和变化。

30

举个例子，在上述实施例中，尽管我们在冷却单元 7 中以低温液化的方法来回收汽油蒸汽，我们还可以用吸收方法来代替。而且，虽然，我们用从真空泵 4 的冷却剂(液态汽油)中挥发出来的汽油蒸汽来提高流出清洗气体中的汽油蒸汽的浓度，我们也可以在开动真空泵 4 来完成清洗操作之前，通过单独向吸收塔 2(或吸收塔 3)中喷入汽油来完成一个吸附过程。本发明包含所有这些变换手段。

35

根据本发明，可以处理废气中的气态烃，使排入大气中的“干净气

体”中残余的烃量降至 1%(体积)或更低,根据吸附剂的用量,控制被吸附的气态烃的量在一个相对较低的水平,以防止吸附剂层内的异常升温,使吸附装置温度恒定,这样,无论气态烃的浓度如何均能使吸附装置具有最大的操作安全性。

5

另外,已经证实,本发明不仅可以使遵从“美国环保局(EPA)规定的不超过 1%(体积)或更低的标准”成为可能,而采用日本传统的吸收方法或膜气体分离法是很难达到这一标准的,并且,足以达到 EPA 颁布的更加严格的规定标准,即将标准降为现行水平的一半。

10

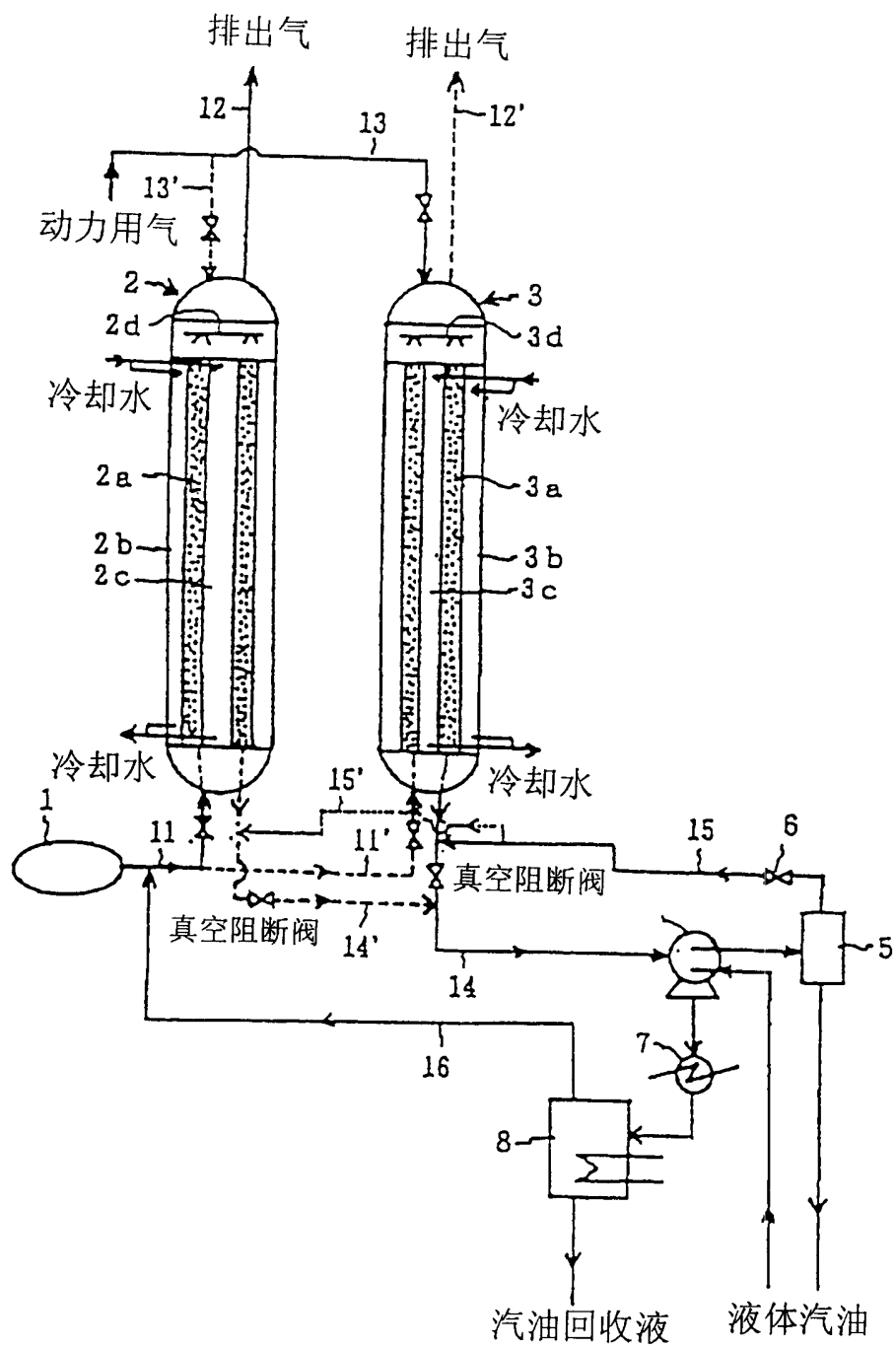


图 1

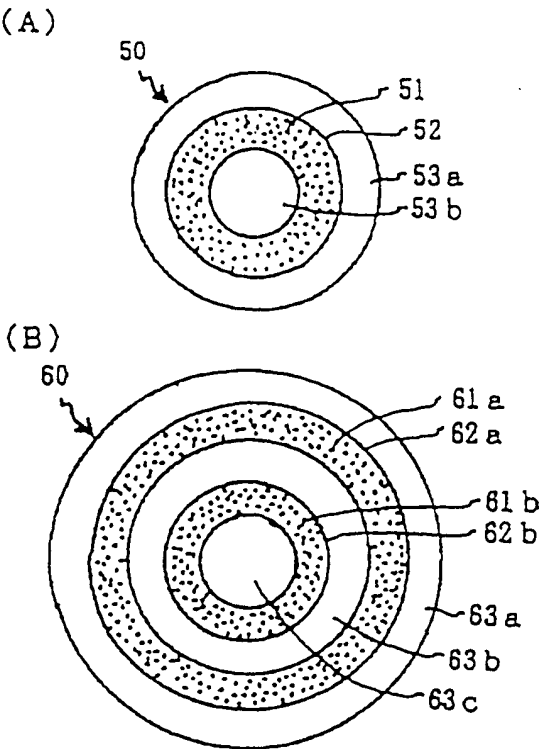


图 2

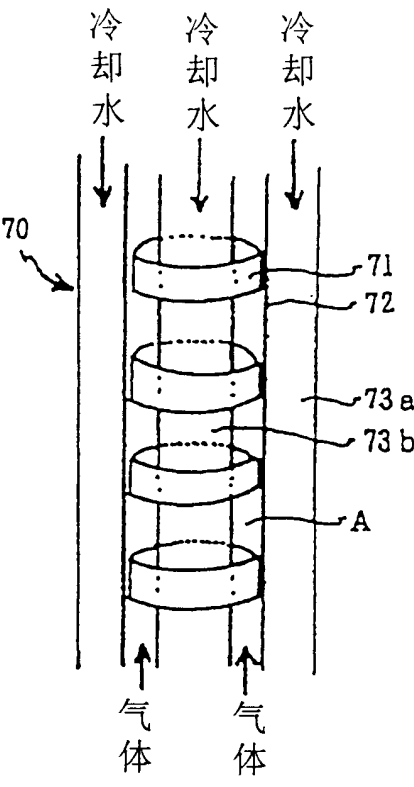


图 3