

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.<sup>4</sup>

B01D 53/26

B01D 53/28



# [12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 05278 A

[43] 公开日 1987年4月8日

[21] 申请号 86 1 05278

[22] 申请日 86. 8. 12

[30] 优先权

[32] 85.8.12 [33] 美国 [31] 764,365

[71] 申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州48640

[72] 发明人 兰尼·A·罗宾斯 多纳德·R·维沃

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部

代理人 唐 跃 穆德俊

[54] 发明名称 气体干燥工艺

[57] 摘要

天然气或工业气体用液态有机干燥剂来脱水。而干燥剂先在热力再浓缩区处理以除去其中所含的大部分水分,接着在等温共沸区处理,以基本上除去全部残留水分。本工艺的能耗小。本工艺的改进中还包  
括干燥共沸剂。

871A03772/07-169

CN 86 1 05278 A

1. 一种低能耗的增加气体露点降低的改进工艺方法，包括以下步骤：

(a) 使含湿气流在接触区同基本上完全脱水的液态有机干燥剂接触，从而产生露点降低增加的气体和富水有机干燥剂，

(b) 将从所说的接触区出来的富水有机干燥剂置于热力再浓缩区加热，而热力再浓缩区加热到这样的温度，该温度介于所说的富水干燥剂的沸点和纯干燥剂的分解温度之间，以此把所说的液态干燥剂中的大部分水分除去，

(c) 使所说的未完全干燥的液态干燥剂与烃共沸剂或各种烃共沸剂的混合物在接触区接触，共沸剂基本上不溶于所说的干燥剂，其沸腾温度在35-235℃之间，共沸区被均匀加热到低于纯干燥剂的分解温度5-40℃的温度范围内，在此温度下把所说的液态干燥剂中的残留水分基本上全部除去，

(d) 回收水- 烃共沸物，

(e) 分离富烃相和富水相，

(f) 把富烃相循环到所说的共沸区，

(g) 回收脱水后的有机干燥剂，

(h) 使所说的脱水干燥剂循环到所说的接触区，所作改进包括：在(f)步骤进行前，进一步干燥烃共沸剂。

2. 权利要求1所述的工艺方法，其中共沸剂用固体物质来干燥。

3. 权利要求2所述的工艺方法，其中所说的固体物质是沸石、分子筛或离子交换树脂。

4. 权利要求1所述的工艺方法，其中共沸剂用蒸馏塔来干燥。

5. 权利要求1所述的工艺方法，其中干燥了的气体其露点低于约-95℃。

6. 权利要求1所述的工艺方法，其中干燥了的气体的露点至少比含湿

气体的露点低125 °C。

7. 权利要求4 或6 所述的工艺方法，其中共沸剂是异辛烷。

8. 权利要求7 所述的工艺方法，其中干燥了的异辛烷含水率低于1ppm。

9. 权利要求1 所述的工艺方法，其中气流包括天然气，液态干燥剂是含有2-12个碳原子的二醇。

10. 权利要求9 所述的工艺方法，其中二醇是三甘醇，共沸剂是异辛烷。

## 气体干燥工艺

本发明的目的在于给出工业气体的脱水工艺方法。更准确地说，本发明涉及液态有机干燥剂的脱水工艺方法以及用已脱水的干燥剂来降低工业气体流露点的工艺方法。

工业气体，如氢、天然气和别的普通气态碳氢化合物，常常含有来自各种来源的湿气。这种湿气会带来麻烦，这在工业气体的管路输运中尤为突出，因为它将导致生成水合物。这些水合物是固体，可使设备堵塞。为了减少湿气带来的麻烦，就需要将工业气体干燥。气体的干燥度可以用其露点来标志。所以希望降低工业气体的露点。

当气体，具体地说如天然气，用乙二醇尤其是用三甘醇来干燥时，气体中的水蒸汽被吸收并生成含水的乙二醇。这种含水乙二醇必须重新浓缩以除去其中的大部分水分，才能再次用来干燥气体。为此，通常是将含水乙二醇加热，把其中的大部分水分蒸发分离出去而得到低含水量的浓缩乙二醇。浓缩了的乙二醇就可以放回到气体干燥段内。仅靠加热的办法并不能达到完全干燥湿乙二醇的目的，因为在对醇类最高加热温度下（对三甘醇约为 $205^{\circ}\text{C}$ ），也只能获得最高约为99.0%的干燥程度。连续运行时，较高的加热温度将导致乙二醇的部分热分解，因此较高再浓缩的好处由于增加了乙二醇的损耗而失去了。

然而，人们还是作了不少努力来进一步提高乙二醇的浓度，因为被乙二醇干燥的气体中的残余湿气随着作为干燥剂的乙二醇的浓度增高而成比例地减少。例如，采用99.9%的三甘醇（代替99%的三甘醇）在 $20^{\circ}\text{C}$ 的接触温度下与被干燥气体接触时，可以使气体露点多降低20至 $40^{\circ}\text{C}$ 。

人们也知道，把干燥了的或未经干燥的含有液态碳氢化物的天然气冷

却，例如冷却到-30 至0 °C，就可以使气体含有的液态碳氢化合物和可能含有的水冷凝并分离出来。对于未经干燥的天然气，可在冷却前将干燥过的乙二醇作为抗水化剂喷射到该天然气气流中，当天燃气膨胀到管路压力后，湿乙二醇和液态碳氢化合物就以冷凝物形式分离出来。这种湿乙二醇和利用乙二醇的吸收作用来干燥天然气而形成的湿乙二醇一样，经再次浓缩，然后再供喷射或用于吸收。

已知的更进一步提高用加热法浓缩过的乙二醇干燥度的方法，是用加热的干气体来汽提正在被再浓缩的乙二醇。用作汽提气体的是干燥的天然气，它在再沸器中加热，然后与从再沸器中放出的预浓缩了的乙二醇相接触（见美国专利3,105,748）。这种工艺的一个缺点是要损失一部分宝贵的产品气体，这部分气体在汽提过程中消耗掉了，因为这些带有水汽的汽提气体通常被排入大气或烧掉。为避免这种损失，汽提气体也可以再循环使用。在循环过程中，将汽提气体冷却，水相就沉降在分离器内。汽提气体经如此干燥后就同补充气体一道送回到再浓缩车间的汽提工段（见美国专利3,867,112）。使用此法虽然汽提气体的消耗量和空气的污染确实较小，不过完成这套工序和使汽提气体再循环的沸用是相当可观的。

对于一个给定的气体干燥工艺，乙二醇越干，就使工业气体越干。美国专利3,151,959 公开了一种工艺方法，它利用离子交换树脂或沸石（分子筛）来干燥乙二醇，使其含水量低于2%。这个工艺中使用分子筛和别的固体干燥剂的不利之处是干燥剂最终将饱和。那时这种固体干燥剂必须再生。因此为维持工艺流程的连续运行，这种固体干燥剂工艺需要多个固体干燥剂床。

吸湿液体被广泛用于干燥各种工业气体。使比较干的液体干燥剂逆着气流方向通过汽提塔。干的气体通常由塔顶排出，而含有被吸水分的富液干燥剂由塔的底部排出并送到再生单元加热以尽可能多地除去吸收了的水分而又不使干燥剂过分分解。这样再生的液体干燥剂再循环用于气体干燥

塔中。

这些干燥剂的吸湿特性可用来很好地吸收水分，不过在再生方面存在不少问题。单就加热来说，为降低干燥剂的含水量以满足用作干燥剂的预定要求，就要把干燥剂加热到接近其沸点的温度，而这个温度常常超过了液体干燥剂的分解温度范围。更严重的是干燥剂与热交换器的热表面的直接接触的影响。大家知道，在这样的热表面上过大的通量会在很大程度上破坏干燥剂。

各种尝试均未满意地解决上述问题。

气体汽提是众所周知的。用一些预先由干燥剂干燥了的天燃气或别的干的气体来处理液体干燥剂如二甘醇就可使之脱水（例如见美国专利 3,105,748; 3,318,071; 3,348,601; 3,370,636; 3,397,731; 3,841,382; 3,867,112; 4,070,231; 4,179,328; 4,273,620; 4,280,867; 以及 4,314,891）

用蒸汽或石脑油来汽提也是已知的（例如美国专利 4,162,145; 3,844,736; 和 3,471,370）。在美国专利 3,471,370 描述的工艺方法中，石脑油和一种乙二醇-胺干燥剂-酸气体吸收剂加入到位于汽提塔外部的再沸器中，而湿乙二醇-胺加入汽提塔中。再沸器的温度保持在 300-400 °F (150-205 °C)。在再沸器中，除了那些在高温下仍能保留在吸收剂溶液中的以外，所有的石脑油急骤蒸发，其蒸气通过湿气汽提区去干燥乙二醇-胺混合物使其含水量为 1.6% 至 1.8%。在此工艺过程中，干燥剂的含水量不能降到与石脑油含水量相平衡的浓度以下。此法也有干燥剂暴露于热表面的缺点。

美国专利 3,349,544 描述了另一个工艺。把一种共沸剂导入加热再生区内液态干燥剂面的下方，同时保持再生区的温度在共沸剂蒸发温度以上。共沸混合物冷凝后，水与共沸剂分离开，共沸剂再循环使用。此工艺中，干燥剂的含水量不能降低到与共沸剂含水量相平衡的浓度以下。

美国专利4,009,083 公开了一种再生液态干燥剂的工艺，其再生干燥剂中含有1-5000ppm 的水( 第3 栏第33行 )。此工艺包括：把富液吸收剂送到再生塔的上部；用加热蒸发普通的液体烃或液体烃混合物，这种液体烃基本上不溶于被干燥的干燥剂和水中，在所用的压力条件下，这种液体烃的沸腾温度介于干燥剂和所说的液体烃混合物的溶解温度的上临界值和下临界值之间；使蒸气向上通过富液吸收剂，所说的蒸气是再生干燥剂的唯一加热源；冷凝与富液吸收剂未直接接触的从再生炉顶部引出的蒸气，分离液体烃与水；至少使一部分塔顶烃冷凝液返回到再生塔作为回流液；把两相液态混合物从再生炉引入分离器以形成贫干燥剂相和液体烃相；把液体烃相引入蒸发器，在那里液体烃经加热蒸发又循环到再生炉；从分离器中除去贫干燥剂相。此工艺的缺点在于有两个液相存在于再生炉内，因而会导致可能的涌液或运行的不稳定性。

出人意料地本发明提供这样一种改进的干燥工业气体的连续工艺。本工艺能生产其露点约为-95 °C或更低以下的干燥气体，而且不需使用干气体来干燥干燥剂。

准确地说，本发明提供这样一个改进工艺，它包括以下步骤：

(a) 使含湿气流与基本上完全脱了水的液态有机干燥剂在接触区相接触而产生具有更大露点降低的气体和富水液态有机干燥剂；

(b) 把来自上述接触区的所说的富水液态有机干燥剂放在热力再浓缩区加热，加热的温度介于所说的含水干燥剂的沸点和纯干燥剂的分解温度之间，以此把所说的富水液态干燥剂中的大部分水除去；

(c) 使所说的未完全干燥的液态干燥剂在共沸区同基本上不溶于所说的干燥剂的烃共沸剂或其混合物相接触，烃共沸剂的沸腾温度在35-235°C范围之内，而共沸区被均匀加热到比纯干燥剂分解温度低5-40°C的温度范围内，以此将所说的液态干燥剂中的残留水分几乎全部除去；

(d) 回收水- 烃共沸物；

(e) 将富烃相与富水相分离；

(f) 把所说的富烃相循环到所说的共沸区；

(g) 回收脱水有机干燥剂；

(h) 把所说的脱水干燥剂循环到所说的接触区。所作的改进包括：在把烃共沸剂循环到共沸区的步骤(f) 进行之前，将该烃共沸剂进一步干燥。

(有关本工艺步骤(a)-(n)，可参考美国专利4,005,997 的说明。)

本发明的工艺方法有利于用来干燥工业气体，诸如氢、甲烷、天然气、乙烯、丙烯、裂化气、合成天然气和别的普通气态碳氢化合物。

液态有机干燥剂可以是任何吸湿的液体物质。有代表性的干燥剂包括：单一的或混合的多元醇。其中典型的是乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇以及它们的混合物。这些二醇类最好是含有2 至12个碳原子的。别的可用于本发明的液态干燥剂是多元醇类，诸如双甘油、三羟甲基丙烷、2,2-二羟甲基丙烷、2,2,2-三羟甲基乙烷、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷及它们的混合物。

通常呈固态但可溶于基本干燥的液态多元醇或液态羟胺之中的多元醇化合物也可用作干燥剂。这些固体的典型代表是赤藓醇、山梨醇、季戊四醇和低分子量的糖类。典型的链烷醇胺包括：单乙醇胺、二羟乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺(包括单、二、三异丙醇胺)或二甘醇胺。链烷醇胺一般可含有2-9 个碳原子。

别的干燥剂包括：N- 甲基吡咯烷酮和它们的烷基取代了的衍生物，以及环丁砜和它们的烷基取代的衍生物。也可使用上述各干燥剂以任何比例的混合物。三甘醇是优先选用的液态干燥剂。将液态干燥剂以任何已知的方式同要干燥的气体接触就可以降低气体中的含水浓度。

可用于本发明的烃共沸剂有：烷烃、环烷烃及芳烃，它们基本上不溶于液态干燥剂，它们的正常沸腾温度范围是35-235℃。烷烃的例子是具有

直链和支链并含有5-13个碳原子的那些，诸如戊烷、己烷、辛烷，以及十二烷、异辛烷(2,2,4-三甲基戊烷)、十三烷以及它们的混合物。异辛烷是较优的共沸剂。环烷烃的例子有：环己烷、二甲基环己烷、三甲基环己烷、环庚烷、环辛烷和它们的混合物。芳烃的例子有：苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙基苯、丁苯、二乙苯、三乙苯以及它们的混合物。

所加共沸剂的量要足以大大减少或者完全除去液态干燥剂中的水分。共沸蒸馏是众所周知的[见“共沸分离”(Azeotropic Separation), 化学工程进展(Chemical Engineering Progress), 59(6), pp. 67-78(1963, 6)]

与已有的气体干燥工艺，例如使用共沸蒸馏来干燥液态干燥剂的美国专利4,005,997相比，本发明的工艺可将液态干燥剂干燥到具有更低的含水浓度。较高干燥度的液态干燥剂可用以更完全地干燥气体。导致达到更低含水浓度的改进在于加了干燥塔。这干燥塔用来干燥烃共沸剂。干燥塔可以是任何能降低共沸剂中水浓度的设计。有利的是，干燥塔所需能量相对于全部工艺流程所需的能量来说是很小的。能效比气体汽提工艺高得多(关于气体干燥工艺中所需能量的讨论，可见美国专利4,005,997)。干燥塔最好是蒸馏塔。例如干燥塔包括固体干燥剂(诸如分子筛、沸石或离子交换树脂)床、结晶器和汽提塔等。干燥塔可以以任何干燥烃共沸剂的方式运行。例如用蒸馏塔来除去液烃中的水分是公知的技术。[参见“通过分馏干燥液烃”(Drying Liquid Hydrocarbons Via Fractional Distillation), 《化学工程进展》66(8), pp.54-60(1970.8)]

附图是可用于本发明的一个具体设备的略图。图中接触器10是一种传统的气-液接触塔，其中12是湿工业气体的入口，14是干燥了的工业气体的出口，预先干燥了的或贫液干燥剂由入口16进入塔10，而富水干燥剂由出口18排走。

然后富干燥剂由泵94经管路32打到底部进料交叉交换器20，并在这里被管路44中的干的热干燥剂加热到80-180℃。富干燥剂由交换器20经管路22流入干燥剂锅炉88，在这里干燥剂被初步干燥。锅炉由燃气火管86供热。从塔76内的乙二醇中排出的蒸发水分经管路78通到部分冷凝器80。其凝结部分通过管路84回流塔76，而未凝结部分则通过管路82离开冷凝器。

初步干燥过的乙二醇中尚有约为其重量1.5%的含水量，它经过管路24锅炉88的底部排出并进入均匀加热的共沸塔30，在那里，所有残留的水分基本上将被完全除去。塔30备有加热线圈和绝缘套管（未画出）。绝缘套管保证当共沸蒸气通过时，富干燥剂被均匀加热到低于干燥剂分解温度5-40℃温度范围内，在此温度下，于基本接触时间内几乎可全部除去干燥剂中的水分。共沸塔和（或）区最好均匀加热到低于纯干燥剂的分解温度5-20℃。最高的效率约在低于上述温度5℃时获得。如方便的话，也可使用如电炉丝等别的加热装置。

干了的热干燥剂从共沸塔30的底部经管路40流出，并由泵42经管路44打到交叉交换器20，再经管路26到热交换器28进一步冷却。然后干了的干燥剂经管路16通到接触器10供重复使用。

从塔30顶部引出的共沸蒸汽经管路58到普通冷凝器56，在那里转变为液体，然后经管路54流到分离器50。在分离器中，富水相92被除去并经管路52排出。

湿的富烃液相90（共沸剂）经管路48送入烃共沸剂干燥塔60，在那里，基本上所有残留的水分将被除去。湿共沸剂蒸气经管路62由于干燥塔60的顶部流出，在冷凝器64中凝结。然后，凝结的湿共沸剂经管路66通到分离器50。

干了的共沸剂从干燥塔60的底部排出，经管路68到部分再沸器70。干蒸气从部分再沸器70经管路72回到干燥塔60的底部，同时干的液态共沸剂则经管路74到泵38，再经管路46到共沸蒸发器36供再用。在共沸蒸发器36

中，液态共沸剂转变为蒸气，此蒸气经管路34到塔30的底部。

在本发明中用了下列定义。“共沸剂基本上不溶于液态干燥剂”意思是说，共沸剂仅有小于其重量的5%溶于干燥剂，溶解量小于其重量的1%则更好。“均匀加热的共沸区”是指在整个区内热力上尽可能保持温度不变，即偏离设计温度不超过 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 。

下面的例子用来说明本发明，但不应认为是对本发明范围的限制。除另有说明外，所有的比例数或百分数都是对重量而言的。

### 例1

再次参看附图。把每一百万标准立方英尺( SCF )气中含有34磅水的饱和天然气，经管路12，每天送 $100 \times 10^6$  SCF到水吸收器10。水吸收器10在 $80^{\circ}\text{F}$  ( $26.67^{\circ}\text{C}$ )和1000磅/平方英寸( 6.89 MPa )运行。

经管路14由吸收器10引出的干燥了的天然气，其露点为 $-145^{\circ}\text{F}$  ( $-98.33^{\circ}\text{C}$ )，每百万标准立方英尺气中仅含有0.001磅水。露点降低为 $80^{\circ}\text{F}$ 与 $-145^{\circ}\text{F}$ 之差即 $225^{\circ}\text{F}$  ( $125^{\circ}\text{C}$ )。

三甘醇和水的混合物经管路18由吸取器10排出，进入再沸器88。蒸汽( 118磅/小时 )经管路82由塔76顶部排出。含1.5%水的干乙二醇经管路24通到共沸塔30，共沸塔在 $400^{\circ}\text{F}$  ( $204.44^{\circ}\text{C}$ )和大气压下运行。含有百万分之一点四( 1.4ppm )水的贫三甘醇( 即99.99986%乙二醇 )经管路40、44、26和16从塔30的底部以每小时2000磅的速率流出并进入吸收器10的顶部。

顶部引出的共沸物蒸气经管道58和54通到运行在 $100^{\circ}\text{F}$  ( $37.78^{\circ}\text{C}$ )的相分离器50。分离器50每小时产生24磅水经过管道52，还每小时产生453磅含有220ppm水的富烃异辛烷相。异辛烷相经管道48流入干燥柱60。塔60在大气压和 $211^{\circ}\text{F}$  ( $99.44^{\circ}\text{C}$ )下运行，每小时产生的塔顶馏出物是含有4400ppm水的23磅异辛烷。此塔顶馏出物经管道62和66再循环至分离

器50。含有0.5 ppm 水的干燥的异辛烷经管道74以每小时430 磅的速率从干燥柱60流出。再沸器70在30,000 B T U(英制热单位)/ 小时下运行, 它部分地使异辛烷再沸。干异辛烷回到塔30去干燥添加的乙二醇。

