

变压吸附技术净化分离有机蒸气的研究进展

李立清¹ 曾光明¹ 唐新村² 李丹¹

(1. 湖南大学环境科学与工程系, 湖南长沙 410082; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410006)

摘要:从变压吸附分离回收低沸点和中高沸点有机蒸气、变压吸附用吸附剂以及变压吸附分离回收有机蒸气工艺及其过程的计算机模拟等方面, 评述了变压吸附技术在净化分离有机蒸气方面的研究进展。指出今后的研究方向为: 新型变压吸附用吸附剂; 多种分离过程的集成技术; 过程优化设计; 智能型控制系统; 多成分有机气体的变压吸附分离; 利用计算机进行变压吸附过程模拟的基础研究; 吸附和脱附的传质、传热基础理论等。

关键词: 变压吸附; 有机蒸气; 回收; 分离; 吸附剂; 数值模拟

中图分类号: TQ028.15

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0020-04

Progress in organic vapor purification and recovery by pressure swing adsorption technology

LI Li-qing¹, ZENG Guang-ming¹, TANG Xin-cun², LI Dan¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410006, China)

Abstract: The research progress in pressure swing adsorption (PSA) technology in purifying and separating organic vapor was reviewed, covering the topics of PSA separating and recycling low, mid and high-organic vapor, adsorbent used in PSA, and the technique and process of PSA separating and recycling organic vapors. The research directions were as follows: new PSA adsorbent, integration technology for various separation processes, process optimization, intelligent control system, PSA separation of multiple composition organic vapor, simulating PSA process by computers to enhance theoretical studies on adsorption in PSA, and the theory on mass and heat transfer in adsorption and desorption process.

Key words: pressure swing adsorption; organic vapor; recovery; separation; sorbent; numerical simulation

变压吸附(PSA)是近 50 年发展起来的一项用于气体净化、分离与提纯的新技术,它较低温精馏法、薄膜渗透法、化学吸收法等其他工业空分制氧方法^[1]具有自动化程度高、投资少、能耗低、安全等许多优点。工业上 PSA 技术最初应用于空气干燥^[2]、氢气纯化、分离空气制取氧氮^[3]。20 世纪 60 年代以来开始应用于从废气中分离回收轻烃^[4]。利用它可以从油漆喷雾、纺织品干洗^[5]、有机物聚合^[6]等过程产生的废气中回收有机蒸气溶剂,包括低分子量碳氢化合物、稀有气体或工业气体^[7]等。1958 年 Skarstom 将吸附重组分的饱和床在低压下解吸,并用部分轻组分产品吹扫床层,其生产效率比变温吸附效率高^[8]。20 世纪 80 年代后,由于生产溶剂、高辛烷值汽油和洗涤剂的需要,美国 Isosiv 公司以 5A 型分子筛为吸附剂,对吸附了低于 C₁₀的正构烷烃的

吸附剂采用真空解吸,对于 C_{10~18}正构烷烃则以己烷置换解吸,其中压力(19~49)×10⁴ Pa,温度 315~425℃,取得大量高纯度的 C_{10~14}正构烷烃,用来制备烷基苯磺酸盐洗涤剂,称 Isosiv 工艺^[9]。我国于 20 世纪 80 年代建成第一套工业化 PSA 制氢装置,然后开展了 CO₂提纯、CO 提纯、变换气脱除 CO₂,天然气的净化、空分制 O₂和 N₂,煤矿瓦斯气浓缩 CH₄,浓缩和提纯乙烯等研究^[10]。

1 分离回收低沸点有机组分

1.1 甲烷回收

甲烷常与 CO₂和 N₂伴生。比如某些天然气中常含有 CO₂,城市垃圾填埋场产生气中 CO₂质量分数为 40%~60%。这些气体中的 CH₄有着较高的利用价值,可利用 PSA 方法分离回收^[11]。与膜法的

收稿日期:2003-09-23;修回日期:2004-01-08

基金项目:国家自然科学基金(20376019),湖南大学“三英计划”,德国工程研究协会(AIF-PROJECT-12746)资助项目

作者简介:李立清(1966-),男,博士,副教授,主要从事大气污染控制教学与研究,0731-8821076,liqingli@hotmail.com。

分离压力(1.7~5.5 MPa)^[12]相比,其操作压力较低(0.34~1.03 MPa),脱附甲烷纯度高达90%,各种化学杂质的质量分数低于 1×10^{-6} ,回收率达96%以上。美国空气产品与化学品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)利用CO₂选择性沸石,同时回收CO₂和CH₄的回收率达99%^[13]。

另有报道^[14],国外有人用炭分子筛浓缩矿井气中的甲烷,这些矿井气含有体积分数27%~50%的N₂、O₂及Ar等多种成分。Dong等^[15]应用新的PSA组合工艺分离多组分(CO₂、CH₄和N₂)混合气,同时得到3种高纯气体。

1.2 氯氟烃回收

Gililand等^[16]应用PSA工艺从通风空调气流中回收全氟烃等(PFCs)。该工艺采用4个吸附塔(2塔吸附,2塔再生),吸附压力为0.95 MPa, PFCs(C₂F₆、CF₄、NF₃、SF₆及CHF₃)被吸附而从气体中被除去,脱附压力为常压,吹扫气将PFCs从5A沸石吸附剂内吹扫出,捕集效率大于99%。

日本明治大学Kazanyuki Chihara等应用两塔PSA工艺,处理回收CH₂Cl气体,其吸附剂采用沸石^[17]。德国Röhm等应用活性炭C40/4变压吸附回收CH₂Cl₂,回收率在80%以上^[18]。美国UOP公司用PSA方法从含有异丁烷的废气中分离回收CH₃Cl,采用3.7 Å×3.7 Å到4.9 Å×5.7 Å的A型沸石(1 Å=0.1 nm)作混合床吸附剂,可使CH₃Cl在吸附床的尾气中得到富集^[19]。这种方法可用于从硅酮直接合成氯硅烷的废气处理,一改过去的焚烧法,可明显减少卤代烃排入大气。

1.3 丙烯/丙烷的分离回收

Sikavitsas等采用四步真空变压吸附工艺分离回收丙烯/丙烷^[20],将体积分数为48%的丙烯和52%的丙烷于常压常温下送入吸附柱,恒压吸附,降压吹扫,真空吹扫脱附。吸附时气体负荷为96.6 L/(h·kg),吸附剂为13X沸石,可回收体积分数99%以上的丙烯产品。

2 分离回收中、高沸点有机组分

PSA技术在分离高沸点、强极性组分方面,以前仅限于一些有害气体成分如:CO₂、NO_x、NH₃等气体的净化处理^[21]。原因在于吸附剂再生困难,使PSA技术的应用受到限制。直到20世纪90年代才有一些分离回收中、高沸点有机组分的报道,特别是Hall和Larrinaga在1993年提出了SWR两塔流程^[4](高

压吸附—顺放压/逆放压—净空气吹扫/抽真空—再升压吸附)。下面列举几个典型的研究实例。

2.1 酮类回收

德国Bayer公司Börger等^[12]用PSA法常温分离丙酮/空气中的丙酮蒸气,采用D47/4活性炭和活性炭纤维,丙酮回收率达95%以上。

2.2 芳香类有机物回收

法国石油研究所的Rojey和Alexandre采用Y型分子筛为吸附剂,对聚酯生产过程中的二甲苯尾气进行回收^[22]。德国Bochum大学Röhm提出采用活性炭C40/4、Wessalith/DAY分离甲苯-空气混合物中的甲苯以及二甲苯-空气混合物中的二甲苯^[23],常温常压下吸附,真空脱附,甲苯、二甲苯回收率95%以上。Liu等^[24]使用活性炭从苯/氮混合气中分离回收苯,采用高压吸附—逆吹扫—逆降压、轻组分吹扫—逆低压脱附工艺,整个周期为20 min,苯的回收率可达99%。

2.3 醇类回收

日本Bell公司采用变压吸附分离净化乙醇-水双组分体系取得良好的效果^[25],他们将水与乙醇分压分别为44 676 Pa和1 679 Pa的双组分与混合气送入活性炭吸附床,在加压/常温条件下吸附,然后经第一次减压,脱附富水蒸气;再经第二次减压,脱附高纯度乙醇蒸气,将第二次解吸气体冷却到-20℃,就可回收到纯度达98%的乙醇产品。将这种方法与去除生物质发酵酒精中的其他杂质(包括醋酸乙酯、异戊醇和正丙醇等)的分离净化方法结合起来应用,可将发酵酒精净化浓缩传统工艺的能耗减少50%。

2.4 一些高沸点类有机物回收

Ritter等^[26]证明了PSA方法不仅能有效地富集回收高沸点组分甲基磷酸二甲酯,而且能从它们的混合物中得到轻组分己烷,其工艺流程为:高压吸附(I)—逆吹扫(II)—逆降压、轻组分吹扫(III)—逆低压脱附(IV)。溶剂蒸气(重组分)在步骤III、IV中得到富集而回收,载气(轻组分)在步骤II中使活性炭得以纯化。步骤(IV)的吹扫气体来自两柱中的另一柱步骤(II)的气体。甲基磷酸二甲酯的回收率可达99%。

德国Bayer公司分离二甲基甲酰胺-丙酮混合气体的工艺流程为:常压常温吸附—逆升温吹扫—逆真空、升温轻组分吹扫—逆真空、升温低压脱附—逆常温吹扫,二甲基甲酰胺及丙酮的回收率可达95%以上^[27]。

3 吸附剂的开发进展

吸附分离能否在工业上实现,除了决定于所选用的吸附工艺外,选择经济适宜的吸附剂也是关键因素。一般来说,吸附剂应具有以下性能:高度的选择性,吸附剂对吸附质的吸附能力随吸附质沸点的升高而增大;巨大的内表面积;高吸附容量;一定的机械强度和物理性能;良好的化学稳定性;价格合适,原料充足;可再生性;较低的水分吸附量。新型吸附剂的开发对扩大 PSA 技术的适用范围尤为重要。

从上述 PSA 应用于有机气体分离回收的叙述中,我们可以看到 PSA 用吸附剂有:活性炭、硅胶、活性炭分子筛、沸石分子筛、活性氧化铝及活性炭纤维等,覆盖吸附剂所有系列。研究人员通过对传统吸附剂的改进和不同组合的研究,使 PSA 工艺得到了进一步的推广应用。

以浓缩和提纯乙烯为例,美国麦吉尔公司首先利用固定床吸附回收乙烯获得成功^[28]。吸附法回收干气中乙烯的关键在于吸附剂技术:在 25℃、乙烯分压 33.33 kPa 条件下,采用铜沸石吸附剂,乙烯吸附量为 70 mL/g,但它的解吸程度差,为此必须改变解吸条件。若采用铜-氧化铝系列吸附剂,乙烯回收率可高于 90%,纯度大于 90%,且在增加循环比至 40%时,可得纯度为 99%的乙烯产品,不过它的选择性还是较差,必须有与 CO 分离的辅助设备,而且在工业上无法实现 40%的循环比。北京大学开发出新型氯化亚铜- γ -Al₂O₃ 吸附剂^[29],在吸附压力 0.2~0.31 MPa、抽真空至 533 Pa 的解吸条件下,回收干气中乙烯,该吸附剂的选择性、可操作性明显优于上面提到的 2 种吸附剂。与此同时,日本开发的浸渍卤化银树脂吸附剂^[30]也有着优良的性能,采用它作为吸附剂的 PSA 工艺,乙烯回收率达 85%,纯度达 90%以上。

在已建成的 PSA 装置中,沸石分子筛是吸附剂的重要组成部分。沸石的典型骨架结构是由 SiO₄ 和 AlO₄ 四面体共享氧原子而构成的,目前,沸石骨架上的 Si 或 Al 原子部分或全部被其他原子取代而形成一系列的新型沸石分子材料。美国 Mobil 公司合成出 MCM-41 中孔分子筛材料^[31],根据合成条件的不同,可使常规沸石分子筛孔径(一般 < 1.3 nm)扩大,且 1.5~10 nm 可调变,其表面积巨大,约 7 700 m²/g,对烃类有很高的吸附性。德国 Bayer 公司合成的丝光沸石^[6,18],其中铝的质量分数低于 0.2%,孔径为 6.7 Å × 7.0 Å,阳离子交换容量很小,骨架呈

中性,表现出强烈的疏水、亲有机物的特性,室温下对水和正己烷的吸附容积分别为 0.006、0.177 mL/g,所吸附氟利昂很容易在减压下脱除。

法国石油研究所的 Rojey 和 Alexandre 采用 Y 型分子筛为吸附剂,对聚酯生产过程中的二甲苯尾气进行回收^[22]。二甲苯异构体的相对挥发度差异较小,而相对碱度有明显不同,分子筛表面酸性越低,对二甲苯分离越有利。Y 型分子筛硅铝摩尔比为 1:4.8,通道直径为 7 Å。该分子筛对二甲苯异构体具有较好的分离作用。

碳分子筛也是一种重要的应用于 PSA 工艺的吸附剂。美国 Calgon Carbon Corporation 通过制造工艺^[32]精确控制吸附孔径,从而提高其吸附分离速率。在碳分子筛中加入一定量的磁化粒子,可以提高吸附能力和选择性。

碳纤维也是一种新发展起来的吸附材料。碳纤维具有巨大的比表面积,丰富的微孔,对有机气体及恶臭物质的吸附量比普通粒状活性炭高出几倍乃至几十倍,而且吸附速率加快,比普通粒状活性炭高出 2~3 个数量级。纤维状的活性炭大大提高了它的机械稳定性能,如用高分子有机纤维制成的活性炭纤维对某些有机物有更好的选择性。

颗粒活性炭是 PSA 工艺常用材料,如德国 Carbotech 公司生产的 C10/4 活性炭,在用 PSA 工艺回收苯、甲苯、二甲苯的应用^[23]中显示出比碳纤维更好的性能。

4 分离回收有机蒸气过程的计算机模拟

为了更好地设计 PSA 吸附工艺,寻找最佳操作条件,除实验方法以外,随着计算机技术的进步,数值模拟方法日益受到科研人员的欢迎。特别是在应用 PSA 方法分离净化有机蒸气领域,数值计算方法多于实验研究。如:含有机溶剂空气净化实验与理论研究^[26],非绝热条件下的变压吸附^[20],碳氢化物在活性炭内的表面扩散^[25]等。以上所述的绝大部分研究都是针对单组分的 PSA 技术研究,然而实际所需处理的有机废气大都是多组分的。目前,大多数研究人员应用计算机技术对 PSA 工艺净化回收复合成分的有机蒸气进行数值模拟研究,但缺乏实验支持,如多组分非绝热条件下的变压吸附数学模拟^[23]。我国在此方面的研究还基本上为空白。

描述 PSA 过程的数值模型一般由微分方程、偏微分方程和代数方程组成。人们大多采用有限差分

方法求解数值解以研究 PSA 过程规律。近年来,一些解析方法得到发展,如 Ruthven 用直交排列数值法数值模拟 PSA 吸附过程^[33]。

一般来说,有限差分法的求解方法有 3 种:逐次代换法(SS)、LU 分解法(BLUD)和带自适应时间步长的线性方法(DASSL)。Liu 等^[34]用这 3 种方法对空气风干变压吸附系统(PSA-AD)和溶剂蒸气回收变压吸附系统(PSA-SVR)进行了模拟求解,结果表明:就求解系统的周期性状态所需的计算时间而言,DASSL 的运算速度是 BLUD 的 3 倍,而 SS 几乎比 BLUD 慢了 1 个数量级。这是因为为保证 SS 收敛而采用了收敛因子的缘故;除此之外,SS 呈线性收敛,而 BLUD 和 DASSL(大部分情况)都呈二次收敛,也是 SS 比 BLUD 和 DASSL 慢的原因。DASSL 采取自适应时间步长法使得它比 BLUD 要快,在计算 PSA-AD 系统时,DASSL 的时间步长变化了有 10 个数量级,而在计算 PSA-SVR 系统时,时间步长也变化了 6 个数量级。很明显,求解方程时,时间步长的选择是个棘手问题。而 DASSL 法中时间步长的大变动对 CPU 计算时间的减少功不可没。

计算机技术和应用软件的发展,让计算数学展开了双翼。德国 Bochum 大学 Röhm 等使用 ATHENA VISUAL WORKBNEK 软件,对单成分(丙酮、甲苯、二甲苯、二氯甲烷)-空气混合气变压吸附分离的过程进行数值模拟,取得满意结果^[18,23]。该软件采用菜单化、图形化设计,模型计算方法菜单化,具有较大的实用价值。

5 结语

变压吸附在分离回收有机蒸气方面的应用研究,至今仍是个新兴领域。今后的研究方向主要有:①新型吸附剂的研制。对炭分子筛、选择性强的沸石分子筛等专用吸附剂等的深入研究,可进一步提高吸附剂的分离性能及强度。②发展多种分离过程的集成技术。许多公司已把眼光放在了发展集成分离技术上,如膜法-变压吸附法、变压吸附-深冷联合过程。③提高控制水平。向智能型控制系统发展,最终实现无人操作。④过程优化设计研究。⑤多成分有机气体变压吸附分离。开发特殊的吸附剂以及组合适当的 PSA 工艺,来分离多组分混合气,同时得到多种高纯有机蒸气。⑥基础理论的研究。应充分利用计算机技术进行吸附床数学模型及计算机模拟等基础理论的研究,以及吸附脱附过程中的传质、传热规律的研究。

参考文献

- [1] Knaebel K, Hill F. [J]. *Chemical Engineering Science*, 1985, 12(40): 2351 - 2360.
- [2] Knoll H, Harms U, Höse W, et al. [J]. *Chemie Technik*, 1990, 42(4): 149 - 154.
- [3] Konrad G. *Untersuchungen zum betriebsverhalten und zur optimierung rotierender adsorptionssysteme* [D]. Stuttgart: Universität Stuttgart, 1993.
- [4] Heinz Brauer. *Handbuch des umweltschutzes und der umweltschutztechnik, brand 3: additiver umweltschutz: behandlung von abluft und abgasen* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1995.
- [5] Rafflenbeul R. [J]. *Farbe + Lack*, 1994, 100(6): 422 - 468.
- [6] Börger G. G. [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1992, 64 (10): 905 - 914.
- [7] Liu Y, Ritter J. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(7): 2299 - 2312.
- [8] Yang R T. *Gas Separation by Adsorption Processes* [M]. Stoneham, MA: Butterworth Publishers, 1987.
- [9] Step C Kh, Petrovichev M V. [J]. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2002, 38 (2): 3 - 4.
- [10] 冯孝庭, 古共伟. [J]. *现代化工*, 1996, 16(10): 23 - 26.
- [11] Mersmann A, Schöll S. [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1991, 63 (11): 705 - 716.
- [12] Börger G G, Listner U, Schulle M. [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1994, 66(11): 1486 - 1490.
- [13] Air Products and Chemicals, Inc. *PSA process for removal of bulk carbon dioxide from a wet high-temperature gas* [P]. US 6322612, 2001 - 11 - 27.
- [14] 辜敏, 鲜学福, 张代均, 等. [J]. *煤炭学报*, 2002, 27(2): 197 - 200.
- [15] Dong Fei, Liu Hongmei, Kodama Akio, et al. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(1): 233 - 239.
- [16] Gilliland Tina, Richards Michelle, Will Culp, et al. *Evaluation of MEGASORB pressure swing adsorption unit design to capture perfluorocompounds (PFCs)* [R]. Technology Transfer 96123221A - ENG, 1996.
- [17] 梁其崑, 李式模, 邵皓平. [J]. *低温工程*, 1997, 99(5): 7 - 12.
- [18] Li liqing, Sußebach W-D. *Experimental and Theoretical study on Pressure Swing Adsorption of Organic Vapors* [R]. Bochum: Universität Bochum, 2002.
- [19] Fischer Jörn. *Untersuchungen zur adsorption unterschiedlich großer molekule: messung und simulation* [D]. Hannover: Universität Hannover, 2001.
- [20] Serbezow A, Sotirchos S V. [J]. *Adsorption*, 1998, 4(4): 93 - 111.
- [21] Kikkinides Eustathios S, Yang Ralph T. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(8): 1981 - 1989.
- [22] Thomas W J, Lombardi J L. [J]. *Trans Inst Chem Eng*, 1997, 49(5): 240 - 250.
- [23] Li Liqing, Sußebach W D, Röhm H J. *Zur adsorption und desorption von lösemitteldämpfen durch druckwechselladsorption* [C]. GVC Fachauschuss "Adsorption", Würzburg, März 2003.
- [24] Liu Yujun, Ritter James A. [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(7): 2299 - 2312.

脱氢法释放的 H_2 用于加氢,将糠醛加氢释放的反应热,作为 1,4-丁二醇脱氢供热,可以获得最优的热和氢利用,增加反应的可控制性。

朱玉雷等采用 Cu-Zn 催化剂,在 0.1 MPa、液时空速 = $0.1 h^{-1}$ 反应条件下,考察了反应温度对偶合反应的影响,并与单独的糠醛加氢和 1,4-丁二醇脱氢反应进行了对比。结果表明,糠醛在偶合反应共产 γ -丁内酯的情况下仍保持 100% 的转化率,其生成目的产物 2-甲基咪喃的选择性显著提高。反应温度 210℃ 时,2-甲基咪喃的选择性增加 8%,反应温度 190℃ 时,2-甲基咪喃的选择性增加更大 (15.6%)。

总之,随着 γ -丁内酯需求的高速增长,对其合成的研究方兴未艾。但随着世界各国对环境保护的日益重视,在新过程开发中一个必须考虑的问题就是其对环境的影响。因此,如何开发高效、高选择性催化剂及新的绿色技术工艺,将是今后研究的主要方向。

参考文献

- [1] 周寿祖. [J]. 化工技术经济, 2000, 18(6): 25 - 27.
- [2] Chagnes A, Allouchi H, Carre B. [J]. J Appl Electrochem, 2003, 33(7): 589 - 595.
- [3] Hara Y, Takahashi K. [J]. Catal Surveys from Japan, 2002, 6(1 - 2): 73 - 78.
- [4] 林衍华, 骆有寿. [J]. 现代化工, 1997, 17(1): 43 - 44.
- [5] Herrmann U, Emig G. [J]. IEC Res, 1997, 36(8): 2885 - 2896.
- [6] ISP Investments Inc. Activated catalyst for the vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to gamma-butyrolactone in high conversion and high selectivity [P]. US 5122495, 1992 - 06 - 16.
- [7] BASF AG. Process for the production of 1, 4-butanediol [P]. EP 447963, 1991 - 12 - 17.
- [8] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Hydrogenation with Cu-Al-X catalysts [P]. US 5142067, 1992 - 08 - 25.
- [9] Standard Oil Co Ohio. Vapor-phase hydrogenation of maleic anhydride to tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone [P]. EP 322140, 1989 - 06 - 28.
- [10] Davy McKee London. Catalyst [P]. EP 0301853, 1989 - 02 - 01.
- [11] 王海京. [J]. 石油化工, 2002, 31(11): 917 - 921.
- [12] Messori M, Vaccari A. [J]. J Catal, 1994, 150(1): 177 - 185.
- [13] Davy McKee Ltd. Process for the production of butane-1, 4-diol [P]. US 4584419, 1986 - 04 - 22.
- [14] Schlander J H, Turek T. [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(4): 1264 - 1270.
- [15] Castiglioni G L, Gazzano M, Stefani G, et al. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical III [M]. Amsterdam: Elsevier, 1993. 275.
- [16] Castiglioni G L, Vaccari A, Fierro G, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1995, 123(1): 123.
- [17] Castiglioni G L, Fumagalli A, Lancia R, et al. [J]. Chem Ind (London), 1993, 11: 510.
- [18] ISP Investments Inc. Process for the production of gamma butyrolactone THF in predetermined amounts [P]. US 5149836, 1992 - 09 - 22.
- [19] Engelhard Corporation. Hydrogenation catalyst, process for preparing and process of using said catalyst [P]. US 5155086, 1992 - 10 - 13.
- [20] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Hydrogenation with Cu-Al catalysts [P]. US 5191091, 1993 - 03 - 02.
- [21] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, et al. [J]. Catal Today, 1996, 27(1 - 2): 181 - 186.
- [22] 李君, 蒋毅, 程极源, 等. [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 189 - 191.
- [23] 李君, 蒋毅, 程极源, 等. [J]. 应用化学, 2000, 17(4): 379 - 382.
- [24] 武志刚, 赵永祥, 董海临, 等. [J]. 现代化工, 2003, 23(3): 22 - 24.
- [25] Pillar U R, Sahle-Demessie E. [J]. Chem Commun, 2002, (5): 422 - 423.
- [26] Pillar U R, Sahle-Demessie E, Young D. [J]. Appl Catal B: Environ, 2003, 43(2): 131 - 138.
- [27] Hara Y, Kuaska H, Inagaki H, et al. [J]. J Catal, 2000, 194(2): 188 - 197.
- [28] Zhu Y L, Wu G S, et al. [J]. Chem Comm, 2002, (3): 254 - 255.
- [29] Zhu Y L, Xiang H W, Li Y W, et al. [J]. New J Chem, 2003, 27(2): 208 - 210. ■
- [30] 杨云. [J]. 广西化工, 1999, 28(1): 26 - 29.
- [31] Benkhedda J, Jaubert J-N, Barth D, L. et al. [J]. J Chem Eng Data, 2000, 45(4): 650 - 653.
- [32] Zumkeller H J, Steinweg B, Bart H J. [J]. Chemie Ingenieur Technik, 1996, 68(9): 1152 - 1158.
- [33] Serbezov Atanas, Sotirchos Stratis V. [J]. Adsorption, 1998, 4(2): 93 - 111.
- [34] Liu Yujun, Delgado Javier, Ritter James A. [J]. Adsorption, 1998, 4(3 - 4): 337 - 344. ■

(上接第 23 页)

- [25] Do D D, Do H D. [J]. Adsorption, 2001, 7(3): 187 - 209.
- [26] Ritter J, Yang R. [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30: 1023 - 1032.
- [27] Sußebach W D. Untersuchungen zur druckwechseladsorption von organischen dämpfen an aktivkohle [R]. Diplomarbeit, Bochum: Universitaet Bochum, 1997.
- [28] 陈健, 古共伟, 邵豫川. [J]. 化工进展, 1998, 17(1): 34 - 37.
- [29] 陈运璞, 张永春, 郭敬杭, 等. [J]. 低温与特气, 2002, 20(6): 4 - 9.