

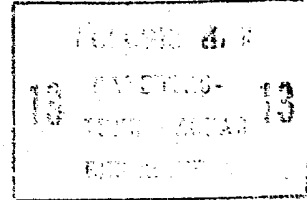


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1028349 A

3(5D) B 01 D 53/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 2982885/23-26
(22) 03.07.80
(46) 15.07.83. Бюл. № 26
(72) Г.А. Головкин, Ю.Я. Игнатов,
М.М. Дубинин, Кадлец Онджей (ЧССР)
и С.В. Князев
(71) Ленинградский технологический
институт холодильной промышленности
(53) 66.074.7(088.8)
(56) 1. Заявка ФРГ № 1444435,
кл. В 01 D 53/04, 1975.
2. Патент США № 3996028,
кл. В 01 D 53/04, 1976.
(54) (57) 1. СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОЙ АД-
СОРБЦИИ КИСЛОРОДА из газовой смеси
на молекулярных ситах под давлением,
отличающийся тем, что, с
целью увеличения степени извлечения,

за счет повышения адсорбционной ем-
кости, адсорбцию ведут на углерод-
ных молекулярных ситах, имеющих раз-
мер микропор 2,9-3,8 Å и объем мик-
ропор 0,05-0,25 см³/г, при темпера-
туре слоя адсорбента, изменяющейся
от температуры конденсации очищае-
мого газа до температуры окружающей
среды, и возрастающей скорости про-
пускания газового потока через ад-
сорбент.

2. Способ по п. 1, отличаю-
щийся тем, что температуру слоя
адсорбента по ходу газа повышают от
40 до 300 град/м.

2. Способ по п. 1, отличаю-
щийся тем, что скорость газового
потока повышают в 2-4 раза по срав-
нению с начальной.

(19) SU (11) 1028349 A

Изобретение относится к способам селективной адсорбции кислорода и может быть применено на предприятиях, в цехах и лабораториях, использующих особо чистые газы в качестве защитной среды, газа-носителя или рабочего тела.

Известен способ разделения бинарной газовой смеси, заключающийся в том, что определенное количество газовой смеси вводят под давлением в адсорбционную колонну, заполненную цеолитом. Отвод газовых фракций из адсорбционной колонны осуществляют под вакуумом при температуре близкой к температуре газовой смеси, вводимой в колонну. Для разделения смеси аргона - кислород применяют цеолит с диаметром пор около 4 Å. Для покрытия теплоты десорбции скорость пропускания газовой смеси через колонну поддерживают более высокой, чем это требуется для установления адсорбционного равновесия [1].

Недостатки способа в том, что селективность поглощения кислорода из потока аргона проявляется на цеолите типа 4 Å только в узком диапазоне температур 108-90 К. Способ не пригоден для разделения смеси азот-кислород вследствие значительной адсорбции азота цеолитом 4 Å. Давление адсорбции при указанных условиях не превышает 1,5 ата (1520 гПа).

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ очистки аргона от кислорода низкотемпературной адсорбцией на цеолитах NaA, KA или AgA при давлении 1,5-30 ата (1520-30390 гПа) в нескольких адсорберах [2].

Известный способ может использоваться лишь для очистки сырого аргона и смеси аргон - гелий от примеси кислорода, в присутствии же азота в очищаемых газовых смесях он не обеспечивает высокой степени извлечения кислорода вследствие одновременной адсорбции азота.

Цель изобретения - увеличение степени извлечения кислорода за счет повышения адсорбционной емкости сорбента.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу селективной адсорбции кислорода адсорбцию ведут на углеродных молекулярных ситах, имеющих размер микропор 2,9-3,8 Å и объем микропор 0,05-0,25 см³/г, при температуре слоя адсорбента, изменяющейся от температуры конденсации очищенного газа до температуры окружающей среды, и возрастающей скорости пропускания газового потока через адсорбент.

Предпочтительным является повышение температуры слоя адсорбента по

ходу от 40 до 300 град/м и скорости газового потока - в 2-4 раза по сравнению с начальной.

На фиг. 1,2 приведены схемы процесса при давлении выше и ниже критического соответственно; на фиг.3 - график зависимости адсорбционной емкости углеродного молекулярного сита в зависимости от размера микропор.

Технология способа состоит в следующем.

Для осуществления процесса селективной адсорбции кислорода при давлении выше критического (фиг. 1) сжиженный в ректификационной колонне или конденсаторе очищаемый газ (азот или аргон с примесями кислорода) сжимают в жидкостном насосе 1 до 15-16,5 МПа, направляют в низкотемпературный теплообменник 2, где осуществляют газификацию сжатого сжиженного газа. Из теплообменника очищаемый газ с температурой равной критической поступает снизу в один из адсорберов 3, заполненный углеродным молекулярным ситом. Нижние слои адсорбента, охлаждаемые до 130-155 К поглощают максимальное количество кислорода (около 12 см³/г), а верхние слои адсорбента, имеющие температуру близкую к 300 К, поглощают минимальное количество кислорода (около 0,6 см³/г). Очищенный газ подогревают в теплообменнике 4 и закачивают в баллоны. В процессе очистки скорость газового потока, отнесенная к полному сечению адсорбента, увеличивается за счет увеличения объема очищаемого газа.

При термической десорбции, с повышением температуры слоя адсорбента, в межтрубное пространство адсорбента направляют горячий регенерирующий газ (воздух, азот) по линии 5 и отводят его из системы по линии 6. Одновременно производят снижение давления от рабочего до атмосферного с последующим вакуумированием слоя углеродного молекулярного сита до 0,1-0,01 мм рт.ст. (0,13-0,01 гПа) по линии 7.

В процессе селективной адсорбции кислорода при давлении ниже критического (фиг. 2) воздух при температуре близкой к насыщению поступает в ректификационную колонну 8, где производят его разделение в аппарате двукратной ректификации и получают чистый кислород с концентрацией не ниже 99,7% и чистый азот, содержащий 0,01-1,0% кислорода. Газообразный азот при давлении 0,13-0,14 МПа отбирают из верхней части ректификационной колонны низкого давления и направляют в один из двух переключающихся адсорберов 9. Температура очищаемого азота на входе в адсорберы 78-80 К, на выходе из адсорберов

около 300 К. При этом скорость газового потока увеличивается в 4 раза. Полная адсорбционная емкость углеродного молекулярного сита при 78-80 К - около $17 \text{ см}^3/\text{г}$. Очищенный азот сжимают компрессором и закачивают в баллоны.

Регенерацию адсорбента проводят в изотермических или неизотермических условиях, используя горячий регенерирующий газ (воздух, азот). Продукты десорбции (кислород) удаляют вакуумированием слоя адсорбента.

Пример 1 (фиг. 1). Сжиженный аргон, содержащий 3% кислорода и менее 0,001% азота, сжимают в жидкостном насосе до 15 МПа, нагревают в теплообменнике до 152 К и направляют в один из адсорберов с углеродным ситом, имеющим размер микропор $3,8 \text{ \AA}$ и объем микропор $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$. В процессе селективной адсорбции кислорода температуру очищаемой смеси и адсорбента повышают от 152 до 295 К. Очищенный аргон, содержащий менее 0,001% кислорода, имеющий температуру 295 К, поступает в предварительный теплообменник, нагревается до 310 К и направляется в баллоны. При прохождении через адсорбер скорость очищаемой газовой смеси увеличивается в два раза. Производительность установки $12 \text{ м}^3/\text{ч}$, высота слоя углеродного молекулярного сита 2,5 м. Температуру слоя адсорбента T повышают по графику показательной функции с показателем степени равным 2,0: $T - T_K K^H$, где T_K - критическая температура смеси или температура насыщения, K - константа, изменяющаяся в пределах 1,1-2,0; H - высота слоя адсорбента.

Пример 2 (фиг. 1). Сжиженный аргон, содержащий 2% кислорода и менее 0,001% азота, сжимают в жидкостном насосе до 16 МПа, нагревают в теплообменнике до 151 К и направляют в один из адсорберов с углеродным молекулярным ситом, имеющим размер микропор $3,3 \text{ \AA}$ и объем микропор $0,25 \text{ см}^3/\text{г}$. В процессе селективной адсорбции кислорода температуру очищаемой смеси и адсорбента повышают от 151 до 300 К. Очищенный аргон, содержащий менее 0,002% кислорода, имеющий температуру 300 К, направляют в предварительный теплообменник, нагревают до 310 К и направляют в баллоны. При прохождении через адсорбер скорость очищаемой газовой смеси увеличивается в два раза. Производительность установки $5 \text{ м}^3/\text{ч}$, высота слоя углеродного молекулярного сита 2,1 м. Температуру слоя адсорбента повышают по графику показательной функции с показателем степени 1,3.

Пример 3 (фиг. 2). Газообразный азот, содержащий 1,0% кислорода, при 0,13 МПа и 78 К поступает в один из переключающихся адсорберов, заполненных углеродным молекулярным ситом с размером микропор $3,1 \text{ \AA}$ и объемом микропор $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$. В процессе селективной адсорбции кислорода температуру очищаемой газовой смеси и адсорбента повышают от 78 до 300 К. Очищенный азот, содержащий менее 0,001% кислорода, направляют при 300 К в мембранный компрессор, сжимают и закачивают в баллоны. При прохождении через адсорбер скорость очищаемой газовой смеси увеличивается в четыре раза. Высота слоя адсорбента 2,0 м. Температуру слоя адсорбента по высоте повышают по графику показательной функции с показателем степени 1,5.

Пример 4 (фиг. 2). Газообразный азот, содержащий 0,01% кислорода, при 0,14 МПа и 80 К поступает в один из переключающихся адсорберов, заполненных углеродным молекулярным ситом с размером микропор $2,9 \text{ \AA}$ и объемом микропор $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$. В процессе селективной адсорбции кислорода температуру очищаемой смеси и адсорбента повышают от 80 до 300 К. Очищаемый азот, содержащий менее 0,003% кислорода, направляют при 300 К в мембранный компрессор, сжимают и закачивают в баллоны. При прохождении через адсорбер скорость очищаемой газовой смеси увеличивается в четыре раза. Высота слоя адсорбента по высоте повышают по графику показательной функции с показателем степени 1,1.

В процессе селективной адсорбции кислорода в качестве адсорбента используют углеродные молекулярные сита, с размером микропор $2,9-3,8 \text{ \AA}$ и объемом микропор $0,05-0,25 \text{ см}^3/\text{г}$.

Эффективный размер молекулы кислорода $2,8 \text{ \AA}$, а молекул азота и аргона соответственно $3,7 \text{ \AA}$ и $3,8 \text{ \AA}$. В связи с этим нижний предел размера микропор углеродного молекулярного сита ($2,9 \text{ \AA}$) определяется возможностью адсорбции молекул кислорода в указанном диапазоне температур. При увеличении размера микропор более $3,8 \text{ \AA}$ происходит совместная адсорбция кислорода и очищаемого газа (азота или аргона), т.е. прекращается процесс селективной адсорбции кислорода.

Таким образом, диапазон $2,9-3,8 \text{ \AA}$ обеспечивает процесс селективной адсорбции кислорода из потока очищаемого аргона или азота. При синтезе углеродных молекулярных сит происходит планомерное образование микропор определенного размера и опре-

деленного объема. В таблице приведены результаты исследования микропористой структуры углеродных молекулярных сит, имеющих различную степень обгара.

Тип углеродного молекулярного сита	Преимущественный размер микропор, А	Объем микропор, см ³ /г	Адсорбируемый компонент
I	2,9	0,06	Кислород
II	3,5	0,20	—
III	3,8	0,25	—
IV	4,1	0,28	Кислород, азот, аргон

Увеличение объема микропор приводит к увеличению адсорбционной емкости углеродного молекулярного сита, т.е. к увеличению количества поглощаемого кислорода.

Углеродные молекулярные сита, имеющие строго определенные параметры микропористой структуры, позволяют производить селективную адсорбцию кислорода из газовых смесей, содержащих азот, аргон, гелий и некоторые другие газы. В отличие от цеолитов типа NaA, KA и AgNaA область селективной адсорбции наблюдается от температуры конденсации для этой смеси до температуры окружающей среды. Поглощение примесей кислорода производят при любом давлении выше атмосферного.

Согласно данному способу селективную адсорбцию кислорода проводят при переменной температуре, хладагент для термостатирования слоя адсорбента не используется, в то время как в известном способе расход хладагента 2,0-0,8 кг³/м очищаемого газа.

Охлаждение слоя адсорбента производят очищаемым газом, адсорбируя при этом только примесь кислорода. Способ позволяет повысить степень использования адсорбционной емкости адсорбента до 0,95-0,97 в (известном 0,8), а также получить азот особой чистоты по ГОСТу 9293-74 или аргон высокой чистоты по ТУ 6-21-12-74.

