



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105098.2

[51]Int.Cl⁶

B01D 53/047

[43]公开日 1996年11月13日

[22]申请日 95.5.5
 [71]申请人 气体产品与化学公司
 地址 美国宾夕法尼亚州
 [72]发明人 S·K·李

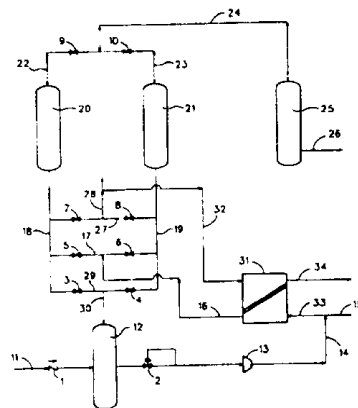
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 关立新 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 循环空隙空间气的变压吸附法

[57]摘要

本发明是将原料气混合物中的难吸附气体组分中与易吸附气体组分离的变压吸附方法，该方法由于使用了空隙空间气的循环，用膜富集原料气中的氮气并排除了均压步骤，因而回收率和生产率都高，且投资费用少。该方法特别经得起回收氮气和排出氧气副产品的空气分离方法的检验。



权利要求书

1. 在至少两个并联的吸附剂区中，将含至少氮气和氧气的原料气分离成易吸附的氧气和难吸附的氮气的变压吸附方法，每个区进行与另一个区异相的一系列步骤，该方法包括：

(a) 使所述的高压原料气与一个区的选择吸附氧的碳分子筛吸附剂相接触，氧被吸附，而氮气作为产品通过该区；

(b) 使该区初步逆流放压，排出空隙空间气和吸附气作为放压气，所述的放压气被循环到一中间压力的贮存容器，并与原料空气混合；

(c) 使所述的原料空气和放压气升压到步骤(a)的高压；

(d) 通过排气使所述区进一步降压到最低压力，从而再生所述的碳分子筛吸附剂，和

(e) 用原料气和氮气使所述的区再升压到步骤(a)的高压。

2. 按权利要求1的方法，其中所述的高压为约80—135磅/英寸²。

3. 按权利要求1的方法，其中所述的贮存容器的压力大约为所述的高压的四分之一至一半。

4. 按权利要求1的方法，其中所生产的氮气产品的纯度为至少97%。

5. 按权利要求1的方法，其中所述的区进一步放压直至该区放压气中的氧含量为约21%为止。

6. 按权利要求1的方法，其中在(d)步骤中，所述区进一步放压是以与原料气流到该区成逆流的方式进行。

7. 按权利要求 1 的方法, 其中在 (d) 步骤中所述区的进一步放压到环境的压力。

8. 按权利要求 1 的方法, 其中在 (d) 步骤中所述区的进一步放压是通过对所述区的加料端施用一真空泵进行到低于环境压力。

9. 按权利要求 1 的方法, 其中起初, 所述的原料气与一选择可渗透氧的膜相接触, 提高作为截留物流的所述原料气的氮气含量, 并将所述的截留物流作为原料气通到碳分子筛的所述区。

10. 按权利要求 1 的方法, 其中 (d) 步骤的放压气作为所述膜的吹扫气通过所述膜的氧透过侧, 提高所述膜的氧透过率。

11. 在至少两个并联的吸附剂区中, 将含氮气和氧气的原料气分离成易吸附的氧气与难吸附氮气的变压吸附方法, 每个区进行与另一个区异相的一系列步骤, 该方法包括:

(a) 起初, 使所述的原料气与选择性可透过氧的膜接触, 提高作为截留物流的所述原料气的氮含量;

(b) 使上述的高压截留物流与选择性吸附氧的碳分子筛吸附剂的一个区相接触, 氮气作为产品通过所述的区;

(c) 使所述的区初步逆流放压, 除去空隙空间气和作为放压气的被吸附气, 所述的放压气循环到一中间压力的贮存容器, 并与原料空气混合;

(d) 使所述的原料空气和放压气升压到 (a) 步骤的所述高压;

(e) 使所述的区进一步放压到一最低压力, 再生所述的碳分子筛吸附剂, 在进一步放压期间产生的释放气作为吹扫气通过一所述膜的氧透过侧, 提高通过所述膜的氧透过率; 和

(f) 用原料气和氮气使所述区再升压到 (a) 步骤的高压。

说明书

循环空隙空间气的变压吸附法

本申请是1993年2月22日申请的美国申请号为08/020,507申请的续申请部分。

本发明涉及吸附分离方法，在该方法中，将待再生吸附区的空隙空间气排出并循环加入到工艺过程中。具体地说，本发明涉及空气的吸附分离方法，在该方法中，氮气是难吸附的气体组分，在初始放压期间，从吸附区内排出的富氮空隙空间气在升压前循环到原料空气中。后来的放压气可以用作吹扫气，以提高加入工艺过程气体的膜富集作用。

为分离包括空气在内的各种各样气体混合物，利用碳分子筛作为吸附剂的吸附分离法是先有技术领域内众所周知的方法。这些分离方法都是以气体混合物的组成和各组分在吸附剂例如碳分子筛上的吸附选择性为基础。

在工业气体的许多应用方面，氮气的利用已经显著增长，特别是在非冷冻气体混合物分离的开发方面。氮气分离的主要领域包括从空气中分离氮气。利用适当的能选择吸附氧气的碳分子筛从空气中除去氮就产生了易吸附的富氧气体组分。当氮气是要求的产品气（通常为高压）时，通过选择吸附氧的碳分子筛吸附剂从空气中吸附氧以产生富含未吸附氮的产品气是所希望的。然后在解吸阶段，通常是在低压下，除去氧。这就导致了在原料空气压力下回收氮气的结果，而氧气

是在低于原料空气的压力下回收。因此，在空气的吸附分离方法中，为生产氮气而没有明显的压力损失，希望利用选择吸附氧的碳分子筛吸附剂进行分离。

在利用碳分子筛吸附分离空气方面，在美国专利3801513号中首次公开了一些方法。美国专利4415340号描述了使用碳分子筛的空气分离方法，在该方法中，将从刚刚进行操作的吸附床来的初始产品气循环到原料空气中，向分离设备供给原料空气的泵或升压机的上流。

在上述的专利文献中已经提到的空气分离过程中在氮气中的氧的峰值，在美国专利4256 469号中有更详细地描述，当再生过的吸附床返回工艺过程中时，该文献指出利用较慢的最终再升压排除了氧的峰值。

美国专利4264 339号也叙述了该氧气的峰值，该文献指出，在空气吸附分离中还进行吸附步骤的吸附床中连续地增加压力。

美国专利4925 461号揭示了使用碳分子筛的空气吸附分离方法，在两个吸附床之间进行均压后，允许产品氮气回流入大约要继续返回吸附步骤的吸附床，以便避免氧的峰值。

美国专利4717407号在其几个实施例之一中描述进行气体分离例如吸附分离的另一种形式，即膜分离，但是，对吸附装置中的进一步分离来说，膜透过物是不希望的组分，而截留物是首先要求的组分物流。

美国专利4765804号公开了吸附分离的放压气可以与膜接触，将透过的所要求的组分作为原料循环到吸附分离过程中。

对吸附分离有一般意义的其它专利文献包括：美国专利3738 087、4348213和4853004。

现有技术通常都依赖于缓慢的再升压、均压和放压气渗透循环步骤，以得到空气的吸附分离过程中能量效率和高的回收率。而且，通过慢的再升压、吸附床之间的产品端与产品端的均压和有氧峰值的初始产生的氮气产品的循环试图得到高纯度的氮气产品。但是，现有技术并没有解决实现高效率、高回收率和高氮气纯度同时避免由节能的均压而产生的吸附剂材料的流化和尘化的问题。这些问题已被本发明克服，下文将更详细地描述。

本发明是在至少两个并联的吸附剂区中，将含至少氧气和氮气的原料气分离成易吸附的氧气和难吸附的氮的变压吸附方法，每个区进行与另一个区异相的一系列步骤，该方法包括：

(a) 在高压下使原料气与一个区的选择吸附氧的碳分子筛吸附剂相接触，氧被吸附，氮气作为产品通过该区；

(b) 该区进行初步逆流放压，将空隙空间气作为放压气排出，并将放压气循环到位于中间压力的贮存容器，然后与原料气混合；

(c) 将原料气和放压气加压到步骤(a)的高压；

(d) 通过排气以再生吸附剂来使该区进一步放压到最低的压力；
和

(e) 用原料气和氮气使该区再升压到步骤(a)的高压。

优选，高压为约80-135磅/英寸² [表压]。

优选，贮存容器的压力为约1/4-1/2上述高压。

优选，生产的氮气产品的纯度为至少97%。

优选，该区进一步放压直到该区的放压气中的氧含量为约21%止。

优选，在(d)步骤中，该区以与原料气流到该区方向成逆流的方向进一步放压。

优选，在步骤（d）中，该区进一步放压到环境压力。

供选择地，在步骤（d）中，通过在该区的加料端施加真空使该区进一步放压到低于环境的压力。

优选，原料气开始与可选择性透过氧的膜接触，以提高截留物流的氮含量，然后该截留物流通过碳分子筛区。

优选，步骤（d）中的放压气作为膜的吹扫气通过该膜的氧透过物侧，以提高通过膜的氧的透过率。

图 1 图解说明包括两个吸附区的变压吸附法的本发明的一个优选的实施方案。

图 2 是图 1 的本发明的优选实施方案的两个吸附区中的压力的压力图形。

图 3 是图 1 的本发明的优选实施方案各阀门的操作图示说明。

总的来说，本发明涉及利用变压吸附法（PSA）进行气体混合物的分离和纯化。在本说明书中，变压吸附法将被认为包括真正低于环境压力，以及变真空的吸附，在其放压步骤中，有可能能利用低于环境压力。本发明涉及分离气体混合物的变压吸附法，特别是涉及在压力下在适当的吸附剂上进行的气体混合物的分离方法，该吸附剂能够在其它的组分内选择吸附气体混合物中的至少一种组分，然后用这种方法在吸附区的出口回收富集了一种或几种其它组分的气态物流。然后，为了进行再生，降低吸附剂周围的压力，以便释放出富集了被吸附组分的气态物流。然后升高吸附剂周围的压力，重复进行循环。

本发明特别适用于吸附剂是碳分子筛和原料气混合物是空气或空气与富氮气体的混合物的方法，其中未被碳分子筛吸附的氮气在较高压力下作为产品气加以回收，而被碳分子筛吸附和在放压再生期间释

出的氧气，作为较低压力的产品加以回收，并优选用作一个膜装置的吹扫气，该膜装置能提高原料气中的氮含量，并增加氧低压产品气的氧含量。该膜可以是聚酰亚胺、聚酰胺或聚丙烯腈膜，优选载于聚砜上，它们可从St. Louis, Missouri的Permea Inc购买，商品名为PRISH[™]膜。

本发明的变压吸附法包括使原料气混合物与吸附区的吸附剂相接触，从吸附区的出口端排出难吸附的气体产品，同时易吸附的气体组分吸附在吸附剂上，这种吸附剂例如是在吸附区的碳分子筛。并联的吸附区之间不进行均压，当吸附剂接近或完全被易吸附气体组分饱和时，在恰好离开吸附步骤后，吸附区进行排气。排过气的吸附区用原料气混合物和/或难吸附气体组分分别地并流和逆流升压。

本发明的改进方面是包括一个步骤，即在吸附/生产步骤后和在最后排气步骤前，增加了将逆流的空隙空间气排放到处于中间压力的贮存容器的步骤，在这里空隙空间气与原料气混合物掺和。在处于环境压力的原料气混合物情况下，空隙空间气和原料气混合物在一升压机中升压到高压，以便直接引入几个并联运行的吸附区中的一个当中，或者优选将它们通过一膜，该膜选择性地透过氧而留下氮，产生作为截留物流的富集了更多氮的原料气。从吸附区初步排出空隙空间气的循环，降低了对原料空气的要求，并通过将放压气或富集了难吸附组分的空隙空间气循环到吸附区原料气的入口，且一般是增压机的加料端来提高难吸附组分的回收率，其中循环的空隙空间气的压力高于原料气的压力，因此就降低了对原料增压机的要求，并减小了这种原料增压机的尺寸。

用于本发明目的的放压气是存在于吸附区或吸附床中的吸附剂颗

粒之间的空隙空间的空隙空间气。在吸附期间，当气体混合物通过吸附剂颗粒时，在各个吸附剂颗粒之间的缝隙空间存在气体，并稍微富集了原料气混合物中的难吸附组分。在吸附步骤结束中，原料气混合物在吸附区与吸附剂接触，当此步骤结束时尽管吸附剂被易吸附组分几乎饱和，但是空隙空间仍含有大于原料气混合物中含量的难吸附组分。因此，回收包括空隙空间气的这种初始放压气是需要的，因为这将提高原料气混合物中难吸附组分的回收率。

由于空隙空间气处于高压，回收这种希望的富集了难吸附组分的空隙空间气也影响到对能量的需求和升压机尺寸所影响的投资费。

此外，是通过排放空隙空间气到贮存容器，而不是排到并联吸附床间进行均压，避免了吸附床的流化和吸附剂颗粒的磨损等工程问题。这就降低了对包含吸附剂颗粒的固定板的要求或复杂性，和在均压的多次循环期间由于吸附剂的尘化产生的副作用，就像现有技术中发生的那样。

因而，在本发明优选的实施方案中，在变压吸附分离中，吸附后的放压是在至少两个阶段或两级中进行的，在第一阶段或第一级中，空隙空间气的放压是逆流到一中间贮罐或贮存容器中进行的，而最后阶段或最后级的被吸附的易吸附气体组分的放压是以排放到大气的方式进行，或是供选择地通过真空设备排放到低于环境压力的方式进行的。优选，这最后级的放压气作为半透膜透过侧上面的吹扫气通过，用来提高排气前原料气的氮含量。富集了难吸附组分的空隙空间气在一贮罐或一贮存容器中积累，并处于在吸附阶段或吸附步骤中达到的最高压力的 $1/4-1/2$ 。这种空隙空间气优选与在贮存容器中的原料气混合，以减弱压力的波动，并将其加入到原料气混合物增压机的入

口，这就能使升压机每单位功率升压更多的质量流量，提高难吸附组分的回收率，在空气分离中难吸附组分将优选氮气。同时，当以氮为难吸附组分和氧为易吸附组分进行空气分离时，在贮罐中或贮存容器中氮气纯度高于空气中氮的纯度，这提高了本发明的优选变压吸附法的生产率和回收率。通过在氧选择性分离膜中对原料气进行预处理，而提高了其氮含量，这也造成了高纯度的氮气。

现在，用图 1 中描述的优选的实施方案更详细地说明本发明，在两个并联的吸附区中，利用碳分子筛吸附剂将空气分离成纯度为 99.5+％的难吸附的氮气产品，而排出作为副产品气的易吸附组分的氧气。管<11>中的原料空气通过单向止回阀<1>后，进入贮存容器<12>中与空隙空间的放压气掺和。当贮存容器<12>中的压力由于空隙空间气升高时，原料空气将不通过单向阀<1>，但是当贮存容器<12>中空隙空间气的压力降低时，空气将开始通过阀<1>，并与贮存容器<12>中的剩余的空隙空间气掺和。包括一些空隙空间气的原料空气通过阀<2>后，在鼓风机或增压机<13>中升压到吸附压力。当专用的原料空气升压机是不可用或不必须时，管<14>中的高压气可以与来自其它气源的管<15>中的其它的高压原料空气混合。然后管<33>中的原料空气可以进入一装有半透膜的膜装置<31>中，该膜能选择性地透过氧并截留氮。氮气保持在该膜的截留侧（原料气<33>通过该侧）而氧优选透过该膜到达该膜的透过侧（在该侧物流<32>通过）。通过将物流<32>中的低压吹扫气通过该膜的透过侧，使跨膜的氧的选择性透过容易或有所帮助。另外，原料气<33>可以省略膜装置<31>（本图未表现这种情况），而直接进入管<16>。然后离开膜装置<31>的原料气在管<16>中进入管<17>

并通过两个阀中的一个，当用于说明本发明的目的时认为是上述的阀<5>，而阀<6>是关闭的。然后原料空气通过进气管<18>后，在吸附区<20>的碳分子筛吸附剂上进行吸附分离，难吸附的氮气以至少97%，优选99.5+%纯度的高纯氮气产品通过区<20>，而原料空气中的氧以易吸附气体组分吸附在碳分子筛上。氮气产品通过管<22>和开启的阀<9>后，继续通过管<24>到氮气产品贮存容器<25>中，该容器为变压吸附法中压力的波动提供了缓冲。氮气产品用管<26>排出。

在一适当的时间，例如在靠近管<22>处吸附区<20>下游可能达到氧饱和临界点，或吸附区<20>的碳分子筛吸附剂几乎完全被饱和时，通过关闭阀<5>，停止向吸附区<20>加入原料空气。通过关闭阀<9>和开启阀<3>使吸附区<20>放压。这使包括存在于吸附剂颗粒缝隙空间的富氮气体的空隙空间气的初始放压气逆流地通过管<18>、阀<3>、管<29>和<30>到贮存容器<12>被初步地除去，与原料空气一起循环到工艺过程中。在通过富氮的空隙空间气放压初步除去放压气后，关闭阀<3>，打开阀<7>通过管<27>从吸附区<20>排出剩余气，该剩余气包括残留的氮气和大量的易吸附气体组分氧气。供选择的，位于管<28>上的真空泵可以进行变真空吸附法，在该法中，吸附区<20>在这时被抽空。优选，不是在进一步放压期间排空剩余气，而是将这种放压气作为低压吹扫气通过膜<31>的透过物侧，以提高原料气<33>中的氧气对氮气选择性透过的推动力。尽管没有标出，但是这种排气或吹扫气的交替可以由管<28>和<32>上的适宜的阀门来实现。

当对吸附区<20>进行了良好的再生，或者说从中除去了最易吸

附的氧组分时，就关闭阀<7>，吸附区<20>再升压，优选通过开启阀门<5>和<9>同时用原料气和氮气产品来进行升压。供选择地，再升压可以只用原料气或只用产品氮气或它们两者连续的混合物来进行。然而，在优选的实施方案中，再升压是用原料气和产品氮气同时进行的。产品氮气的再升压通常进行到吸附区<20>中的压力等于贮罐<25>中的压力那一点，其中随着吸附区<20>的压力超过了贮罐<25>中的压力，产品氮气开始通过管<22>、阀<9>、管<24>流动。

吸附区<21>的操作如图3所示，使用管<19>和<23>及阀<4>、<6>、<8>与<10>，与吸附区<20>的操作完全相似，图3示出了本发明方法的优选实施方案的操作和各个阀门的开启与关闭。

图2表示出本发明优选实施方案的压力变化图，其中最高的压力优选为约100磅/英寸²，放压进行降到约为环境压力。应当指出，在吸附步骤中，在图的左手的部分表示的在压力为90磅/英寸²处有一拐点，这是适当的吸附区与产品氮储罐之间均压的结果，并不表示再升压或再生步骤中阀门的操作或改变。因此，本发明的再升压是在支持工艺过程操作的装置稳态运行的一级中有效地进行的。图2的压力变化图表示吸附区<20>和<21>各自的一个循环。

与现有技术相反，如上述描述的本发明优选实施方案，本发明提供了许多优点。例如，由于避免了现有技术使用均压步骤的局限，入口阀<3>和<4>的关闭时间就很短。结果升压机需要的原料气收集罐的体积就减至最小，并且在入口阀的关闭时间期间，由于降低了压力升高，因此就节省了升压机功率。与有均压步骤的现有技术的一

般的方法相比，在排气到大气压力前的吸附剂的压力是较低的。因此，本发明的方法减少了对回收率有反作用的废气量。再者，在循环的部分期间，由于含循环的空隙空间气的入口压力大于现有技术工艺过程的标准大气压的空气作为真正的原料气的压力，所以升压机的输出量增加了。在整个循环期间，由于本发明的方法避免了吸附区产品端与产品端的均压，所以本发明还保持了清洁的排放气。结果本发明在生产纯度为99.5%和以上纯度的高纯度产品氮气时，提高了氮气的回收率。在本发明中将富氮空隙空间气进行循环，与现有技术是相矛盾的，这对与现有技术方法相矛盾的本方法的产品产量和收率产生非常大的影响。由于本发明的方法排除了现有技术均压期间出现的高入口流量，因此适度的入口温度，预干燥步骤都不是必需的。再者，通过适当的布置本发明的设备，使在空隙空间气放压和排气时可能出现的高速流动只是有可能向下游方向出现，这就避免了吸附区内吸附剂颗粒的流化，也避免了现有技术两端均压中必须要考虑的吸附剂颗粒的各种固定性要求。利用选择性半渗透氧气的膜进一步富集原料气中的氮气，和借助于包括直接排放气的吹扫气，也是以一种新的方式强化工艺过程。所列举的这些优点代表了本发明与用于气体分离的现有技术吸附分离方法的意想不到的和令人惊异的差别。

在这些实例中，原料气混合物是已经升高压力的气体，例如来自一些装置的原料空气、设置在管<30>上的小升压机和大升压机<13>可以省去。另外，通过在管<28>上只设置真空泵而不是排放到大气或环境压力中就可以进行变真空吸附。

本发明已经描述了有关的特别优选的实施例。但是本发明的所有范围应当由下述的权利要求来确定。

说明书附图

图 1

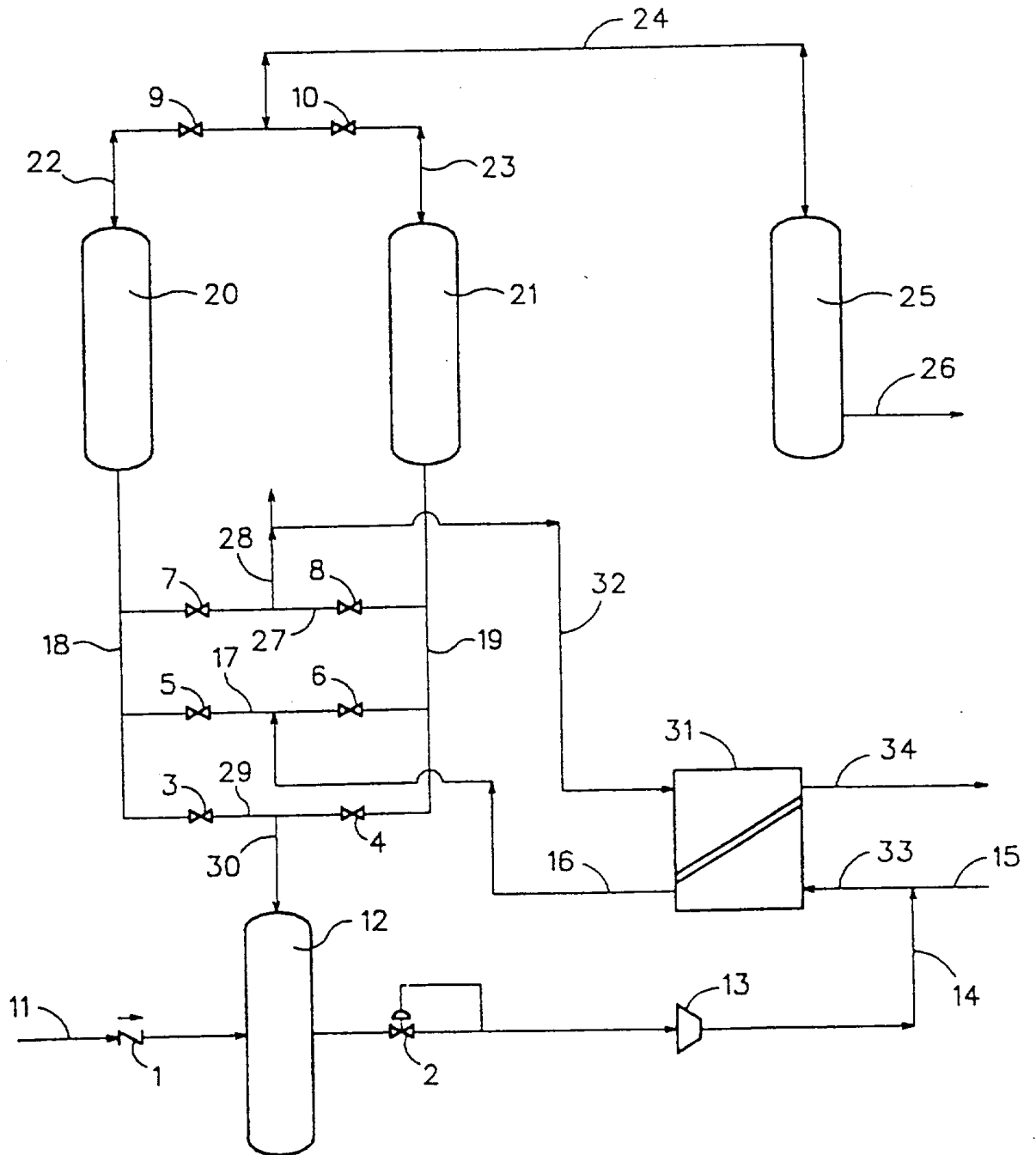


图 2

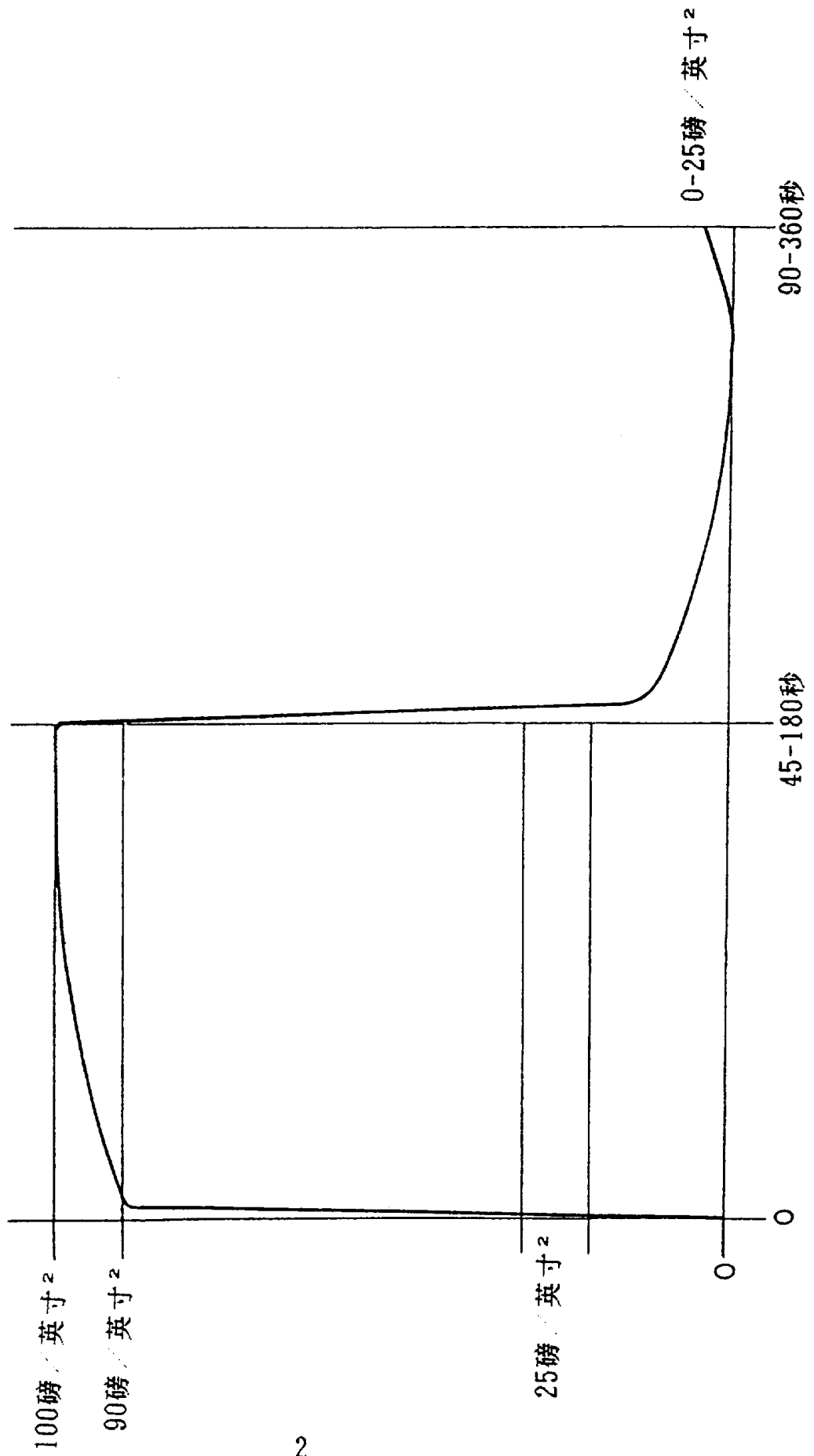


图 3

