

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01D 53/047

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98125353.9

[43]公开日 1999年10月6日

[11]公开号 CN 1230453A

[22]申请日 98.12.18 [21]申请号 98125353.9

[30]优先权

[32]97.12.18 [33]FR [31]9716066

[71]申请人 液体空气乔治洛德方法利用和研究有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 克里斯提昂·莫纳雷奥 纳塔尔·德里弗
多米尼克·鲁热 克里斯托夫·蒙福尔
让-克洛德·卡尔维亚克

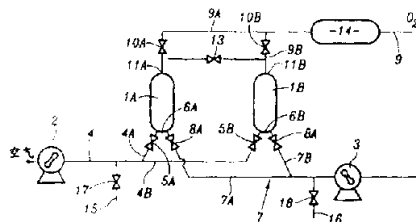
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 郑中军

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 通过可改变生产率的吸附进行气体分离的方法

[57]摘要

一种气体分离的方法,按照本方法,在生产率减少的情况下,尤其是通过改变压缩步骤和减压步骤的持续时间,来降低该操作循环的高压 P_m 和减小该高压与操作循环的低压 P_m 的比值。从而,以可变的生产率生产氧气。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种通过压力摆动吸附处理气体混合物的方法,在这种类型的方法中,至少使用一个吸附器,在该吸附器中对一给定的生产定额进行一个操作循环,该操作循环包括以下的连续步骤:

一个生产阶段,此生产阶段通过使混合物以一种所谓的同流方向在吸附器中循环,并将富集在不太能吸附的化合物中的一部分回收,在该生产阶段期间,达到该操作循环的最大压力 PM ;

一个再生阶段,该再生阶段包括至少一个减压步骤,在该减压步骤期间达到该操作循环的最小压力 Pm , 和

一个加压阶段,该加压阶段将吸附器增压到生产阶段的初始压力,

其特征在于:在生产率减少的情况下,降低最大压力 PM 并减小 PM/Pm 的比值。

2.如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:在生产率减少的情况下,减少含有混合物的吸附器的最终再压缩步骤(a2)的持续时间,以便降低最大压力 PM 。

3.如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:在生产率减少的情况下,减少减压步骤的持续时间,以便升高最小压力 Pm 。

4.如权利要求 2 或 3 所述的方法,其特征在于:在生产率减少的情况下,保持该操作循环的其它步骤的持续时间不变。

5.如权利要求 2 或 3 所述的方法,其特征在于:在生产率减少的情况下,延长加压阶段的一个逆流第一再压缩步骤(a1)的持续时间和/或再生阶段的一个同流第一减压步骤(c1)的持续时间。

6.如权利要求 5 所述的方法,该方法至少使用两个吸附器,其特征在于:在生产率减少的情况下,延长逆流第一减压步骤(a1)的持续时间和同流第一减压步骤(c1)的持续时间,这些步骤是两个伴随的步骤,这两个伴随的步骤保证两个吸附器之间的压力完全平衡或部分平衡。

7.如权利要求1 - 6其中之一所述的方法,其特征在于:在生产率减少的情况下,在操作循环中增加至少一个空耗时间($t_1, t'_1; t_4, t'_4$),在该空耗时间期间,吸附器(1A、1B)被分开。

8.如权利要求7所述的方法,其特征在于:该空耗时间被设置在加压阶段的一个同流第一再压缩步骤(a1)之后和/或在再生阶段的一个同流第一减压步骤(c1)之后。

9.如权利要求1 - 8其中之一所述的方法,其特征在于:在再生阶段期间。该操作循环依次包括一个同流第一减压步骤(c1)、一个逆流第二减压步骤(c2)和一个与生产气体一起逆流流出的步骤(c3)。

10.如上述各权利要求其中之一所述的方法,其特征在于:被处理的气体混合物是空气。

11.如权利要求10所述的方法,其特征在于:生产气体是氧气,对额定的生产率和对减少的生产率来说,氧气的纯度本质上相同。

12.如权利要求10或11所述的方法,其特征在于:该最大操作循环压力PM本质上大于大气压力,尤其是在1.2和2巴之间,更具体地说是在1.35和1.65巴范围内,而最小操作循环压力Pm位于0.20到0.65巴的范围内,更具体地说位于0.3到0.45巴范围内。

说明书

通过可改变生产率的吸附进行气体分离的方法

本发明涉及一种通过压力摆动吸附 (PSA) 处理气体混合物的方法, 在这种类型的方法中, 至少使用一个吸附器, 在该吸附器中对一给定的生产定额进行一个操作循环, 该操作循环包括以下的连续步骤:

一个生产阶段, 此生产阶段通过使混合物以一种所谓的同流方向在吸附器中循环, 并将富集在不太能吸附的化合物中的一部分回收, 在该生产阶段期间, 达到该操作过程的最大压力 PM ;

一个再生阶段, 该再生阶段至少包括一个减压步骤, 在该减压步骤期间达到该操作循环的最小压力; 和

一个增压阶段, 该增压阶段将吸附器增压到生产阶段的初始压力。

本发明尤其适用于由大气中的空气生产不纯的氧气, 特别是具有纯度约为 90 - 95 % 的氧气。下面将把这样生产的气体称作“氧气”。

此处所说的压力是绝对压力。

上述吸附操作循环是指转移大气的操作。它们在一些装置中进行, 这些装置一般包括: 一个或两个吸附器, 一个用于供给空气的压缩机或鼓风机, 一个真空泵和如果必要的话一个用于使生产率均匀的氧气储罐。鼓风机和泵一般是“罗茨”正位移式的, 并且在用一个吸附器装置的情况下可将该鼓风机和泵合并成一台机器。为了节约和可靠起见, 这台或这些机器一般没有变速器, 并且本发明以这种假定为基础, 而且还以所生产的氧气的纯度基本恒定这一假定为基础。

该操作循环的主要参数尤其是最大压力或高压 PM 和最小压力或低压 Pm 的数值都在该装置的设计阶段加以确定, 以便对一给定的生产率定额使氧气生产成本最佳。根据对这种最佳化所考虑的各种经济因素, 压力比值 PM/Pm 可以在约 2.0 到 6 - 8 的范围内。

下面将参照一种两个吸附器装置说明本发明。

若用两台机器处理恒定的流速, 如果氧气需要量从生产定额中减少

而各步骤的持续时间保持不变，则对各吸附器压力的影响很小，因为产生的氧气只有被处理的空气流速的 10 % 左右。因此，由各机器所消耗的能量大体上保持恒定，结果比能 E_s （即每生产 1m^3 氧气所消耗的能量）近似与输料速度成反比增加。

例如，如果对 100 份生产定额比能 E_s 是 100，则生产 80 份将近似给出 $E_s = 125$ ，而生产 50 份将近似给出 $E_s = 200$ 。

只有在上述装置几乎总是满负荷工作，或者在能量的成本很低时，才采用这种操作方式。

此外，由于这种假设，当要求量降低时，所生产的氧气纯度得以改进。

为了改进在减载操作下的能耗，对这种类型的操作循环（EP - A - 0458350）已经提议对该基本循环加一等待时间或空载时间，在此等待时间或空载时间期间各机器空转，也就是说，各机器具有它们与大气连通的入口和出口。该操作循环被等待时间的持续时间延长，该持续时间减少了每小时的操作循环总数，并因此减少了装置的氧气生产量。

因为各机器在等待时间期间具有很低的能耗，所以与前述情况相比，在减载操作时得到一显著减少的比能 E_s 。

因此，若用上面假定的以数字表示的例子，则对一 80 份生产量来说， $E_s = 107-112$ ，而对一 50 份生产量来说， $E_s=120-130$ 。

然而，这种比能仍然高于额定的比能，因为各机器在它们延长的空转期间能耗特别大。

本发明的一个目的是提供一种方法，该方法不用过多的投资，就使它能得到一种比能，该比能低于或等于在额定操作下很宽生产范围内的额定比能，并且在任何情况下任何点处都低于用以前方法能够得到的比能。

为此，本发明涉及一种上述类型的方法，其特征在于：在生产率减小的情况下，最大压力 PM 降低并且比值 PM/P_m 减小。

按照本发明的方法可以具有下列特征中的一个或几个特征：

在生产率减小的情况下，具有混合物的吸附器的再压缩步骤的持续时间减少，以便降低最大压力 PM ；

在生产率减小的情况下，所述减压步骤的持续时间减少，以便升高最小压力 P_m ；

在生产率减小的情况下，该操作循环的其它步骤的持续时间保持不变；

在生产率减小的情况下，加压阶段的一个逆流的第一再压缩步骤的持续时间和/或再生阶段的一个同流的第一减压步骤的持续时间被延长；

在生产率减小的情况下，逆流的第一再压缩步骤的持续时间和同流的第一减压步骤的持续时间被延长，这些是通过两个吸附器之间的压力完全平衡或部分平衡进行的两个伴随的步骤；

在生产率减小的情况下，至少将一个空载时间加到操作循环中，在该操作循环期间吸附器被隔离；

空载时间设置在加压阶段的一个同流的第一再压缩步骤之后和/或在再生阶段的一个同流的第一减压步骤之后；

在再生阶段期间，该操作循环依次包括一个同流的第一减压步骤、一个逆流的第二减压到低压的步骤和一个与生产气体一起逆流流出的步骤，这些步骤同时用泵抽吸；

在再生阶段期间，该操作循环依次包括一个同流的第一减压步骤、一个逆流的第二减压步骤和一个与生产气体逆流流出的步骤，这些步骤同时用泵抽吸，在用泵抽吸期间达到最小压力 P_m ；

在加压阶段期间，该循环过程依次包括一个逆流的第一减压步骤和一个最后的再压缩步骤，该最后的再压缩步骤至少包括所述混合物的同流进入；

P_m 本质上大于大气压力，尤其是在 1.2 和 2 巴之间，更具体地说是在 1.35 和 1.65 巴之间；

P_m 位于 0.20 到 0.65 巴范围内，更具体地说是在 0.3 至 0.45 巴范围内；

生产气体是氧气，对额定的生产率和对减小的生产率来说，氧气的纯度本质上相同。

现在将参照附图说明本发明的一些实施例，这些实施例用图例表示但未加任何限制，其中：

图 1 示意表示一有两个吸收器的装置，该装置为实施按照本发明的方法而设计；

图 2 是一个曲线图，它图示出由该装置用于额定生产所应用的典型操作循环；

图 3 是一类似的曲线图，它图示出用于减少生产的修改过的操作循环；

图 4 - 6 都是类似的曲线图，它们图示出为减少生产而修改过的一个不同操作循环；和

图 7 是一个曲线图，它示出本发明能得到节省能量。

图 1 中所示的装置用来由大气中的空气生产富氧空气或不纯氧气（为简便起见将该不纯的氧气称作“氧气”），其中氧气的含量范围最好是在大约 90 和 95 % 之间。

该装置主要包括：两个吸附器 1A 和 1B；一个压缩机或鼓风机 2；一个真空泵 3 及一组管道和阀；以及控制和调节元件（未示出），该控制和调节元件用来实施图 2 - 6 所示的操作循环。压缩机和泵均是“Roots”（罗茨）式正位移机器并以恒定的速度连续运转。

图 1 示意表示：

一根大气中空气的供给管道 4，该管道 4 从压缩机 2 的输出口开始并分成两根支管 4A、4B，这两根支管 4A、4B 都装备有各自的供给阀 5A、5B，并分别连接到各吸附器的下面入口 6A、6B 上；

一根排气/流出管道 7，该管道 7 分成两根支管 7A、7B，这两根支管 7A、7B 都各装备有排气/流出阀 8A、8B，并分别从各吸附器的入口 6A、6B 开始延伸；

一根生产管道 9，该管道 9 分成两根支管 9A、9B，这两根支管 9A、9B 都各装备有生产阀 10A、10B，并分别从各吸附器的上面出口 11A、11B 开始延伸；

一根平衡/流出管道 12，该管道 12 直接将出口 11A 和 11B 连接在一起，并且此管道 12 装备有一个平衡/流出阀 13。

一个缓冲罐 14 装配到管道 9 中。

压缩机 2 的进气口和真空泵 3 的输出口与周围大气连通。吸附器 1A

和 1B 各装有至少一个吸附剂层，该吸附剂层是为从空气中选择吸附氮气而设计，在本例中该吸附剂层是一种 CaA 型分子筛或一种锂交换过的沸石。此外，旁通管 15 和 16 各装备一个阀 17、18，该旁通管 15 和 16 分别正好在压缩机 2 的下游和泵 3 的上游安接在管道 4 和 7 上。这些旁通管通向周围大气。

用上述这种装置，通过非限定的例子实现如图 2 所示的一种转移大气的压力摆动吸附操作循环。

在该图 2 中，时间 t 标绘在横座标上，而绝对压力 P 标绘在纵坐标上，由各箭头定向的线条表示各气流的运动和预定目标。当各箭头平行于纵坐标轴时，它们表示在一个吸附剂中的流动方向：当一个箭头处于增加纵坐标的方向（朝曲线图的上部方向）时，气体在吸附器中的流动方向是同流的。如果朝上指的箭头位于表示吸附器中压力的线条下面，则气流经过该吸附器的入口端进入吸附器中；如果朝上指的箭头位于表示压力的线条上方，则气流经过该吸附器的出口端离开吸附器，该入口端和出口端分别用于被上述吸附器处理的气体进入和用于气体在吸附阶段从同一吸附器中排出。当箭头处于减小纵坐标的方向上（朝向曲线图的底部）时，气流在吸附器中的方向是逆流的。如果朝下指的箭头位于表示吸附器压力的线条下面，则气流经过该吸附器的入口端离开吸附器；如果朝下指的箭头位于表示压力的线条上面，则气流经过该吸附器的出口端进入吸附器，该入口端和出口端仍然用于被处理气体的进入和用于气体在吸附阶段中排出。

在上述例子中，该操作循环的高压 P_M 比大气压大得多并且通常选定等于 1.40 巴，而该操作循环的低压比大气压低得多并且通常选定等于 0.4 巴。

下面将对一个吸附器即吸附器 1A 和对额定的氧气生产率说明该操作循环。另一个吸附器 1B 遵循同一操作循环，但在时间上移动半个周期 $T/2$ 。

该操作循环包括下列连续步骤：

(a)再压缩阶段：

(a1) 从 $t=0$ 到 t_1 ，一个通过与另一个吸附器平衡的压力进行逆流第

一再压缩的步骤，该另一吸附器处于下面所述的同流第一再压缩阶段（c1）。在时间 t1 处，压力上升到一中间值 PE。

(a2) 从 t1 到 t2，一个通过来自压缩机的空气同流最后的再压缩步骤。在时间 t2 处，压力接近最大值 PM。

(b) 生产阶段（近似等压的阶段）：

(b1) 从 t2 到 t3，一个第一同流吸收步骤，在该步骤中，被处理的空气在吸附器的入口处以接近 PM 的压力经过管道 4 进入并以同流方式流过该吸附器。生产的氧气在吸附器的出口处排出并传送到生产管道 9 中。

(b2) 从 t3 到 T/2，一个第二同流吸附步骤，该步骤不同于前述步骤只是由于这一事实，即从该吸附器的出口取出一部分所生产的氧气并以逆流方式传送到另一个吸附器中，该另一个吸附器处于下面所述的排气/流出阶段（c3）。

(c) 再生吸附剂的阶段：

(c1) 从 T/2 到 t4，一个通过与另一个吸附器平衡的压力进行同流第一减压的步骤，该另一个吸附器处于上述逆流第一减压阶段(a1)。在这个步骤期间，吸附器的压力从 PM 降到中间值 PE。

(c2) 从 t4 到 t5，一个用抽真空逆流排气步骤。在此步骤期间，吸附器的入口连接到真空泵上，该真空泵使压力降低到该操作循环的低压 Pm。

(c3) 从 t5 到 T，一个以接近于低压 Pm 排气/流出阶段。在此步骤期间，吸附器的入口仍然连接到真空泵上，而同时它的输出和连接到另一个吸附器的输出口上，该输出口处于第二吸附步骤(b2)。如图 2 所示，在此第二步(c3)期间，压力上升到稍高于低压（Pm）。

在上述例子中，各个步骤的持续时间为：

T(a1)=7 秒

T(a2)=15 秒

T(b1)=5 秒

T(b2)=10 秒

T(c1)=7 秒

$T(c2)=20$ 秒

$T(c3)=10$ 秒

因此，该操作循环的持续时间为 $T\approx 74$ 秒。

为了简化该操作循环的曲线图，假定在步骤(a1)和(c1)中压力完全平衡及等压生产。然而，作为一种不同操作，各压力的平衡可以仅仅是部分平衡，该部分平衡相应于 $PE(c1) > PE(a1)$ 。此外，生产阶段可以在低于 PM 的压力下开始。同样，流出可以在减小的压力下进行，并且在此步骤期间可以得到 Pm 。

图 3 示出用于一减少生产率的图 2 中操作循环的修改。这种修改只存在于各缩短的步骤(a1)、(b1)和(c2)中，这些步骤分别相应于上升到最终压力、第一吸收步骤和吸附器的最终减压。在本例中，相应的持续时间已变成 $t(a2)=13.5s$ ， $t(b1)=3.5s$ 和 $t(c2)=17s$ 。该操作循环的持续时间从而减少到 $T\approx 68s$ 。

由于步骤(a2)缩短，因此所达到的高压 PM 降到 1.28 巴。同样，步骤(c2)的缩短使低压 Pm 上升到 0.43 巴。因此，比值 PM/Pm 从 $1.40/0.40 = 3.5$ 变到一较低值 $1.28/0.43=2.98$ 。

因为吸附压力降低和再生压力增加，所以这种作用是使吸附器较少生产率。选定这种生产率的减少一方面用以平衡生产的下降，而另一方面用以平衡每小时操作循环数量的增加，因此得到生产纯度不发生变化的氧气。

同时，每个操作循环所消耗的能量本质上减少，因为各个压力范围更合适。总之，比能 (specific energy) E_s 本质上保持在减载运行的状态下。

图 4 中不同的操作循环不同于前述操作循环只是由于这一事实，即压力平衡步骤(a1)和(c1)二者均被延长同样的时间周期，以便返回该操作循环的初始持续时间 $T=74s$ 。因此， $t(a1)\approx t(c1) = 10s$ 。

两个极端压力保持 $PM = 1.28$ 巴和 $Pm = 0.43$ 巴。

这样得到一个工作点，它的生产率等于额定生产率的 85 %，而比能比额定比能低 2 %。

这种改进用延长平衡步骤的有利效果来加以解释，在该平衡步骤期

间，动力学效果很显著。

步骤(a1)和(c1)的延长可以通过用一个阀作为阀 13 来达到，该阀的打开被以一种可程序控制的逐级倾斜进行控制，例如专利文献 FR - A - 2,756,752 中所述。

按照图 3 和 4 中所述方法，压力 PM 的减小实际上被限制在管道 9 中所要求的输出压力，因此被限制在一高于大气压力的值。

如果生产下降很显著，实际上比作为例子所取的压力下降超过 20 %，但通过使 PM 保持恒定和升高 Pm，则比值 PM/Pm 继续减小。

为了做到这点，最终减压步骤 (c2) 的持续时间可以继续减少。

作为一种不同操作，在步骤 (c1) 和 (c2) 之间，并且可能在步骤 (a1) 和 (b1) 之间还可增加一空耗时间或等待时间。对于每个这些空耗时间来说，吸附器都被分开，并且通过打开有关的阀 17 或 18 将相应的机器调整到空转。

因此，在图 5 所示的例子中，持续时间 t(c2) 减小 2s，并且在步骤(c1)和(c2)之间插入一空耗时间 $\Delta T = t'4 - t4 = 2s$ 。然后，压力 Pm 为 0.45 巴。

在图 6 所示的例子中，与图 4 中的操作循环相比，唯一修改在于：一方面在步骤(a1)和(a2)之间引入两个空耗时间(t1,t'1)，而另一方面在步骤(b1)和(b2)之间引入两个空耗时间(b4,t'4)。因此，该操作循环被延长两个空耗时间的持续时间总和，而压力保持在图 4 中操作循环的数值 0.43 巴处。

图 7 示出作为生产率 D 一个函数的总比能 Es 的变化，该变化是由实验结果得到的。

上面的曲线 C1 相应于常规技术，在该技术中操作循环没有修改。在这种情况下，比能 Es 从 D = 100 % 时（也就是在额定压力时）的 100 改变到 D = 75 % 时的 112 和 D = 50 % 时的 135。

下面的曲线 C2 相应于本发明的实施情况。

若是修改成按照图 4 的操作循环，则 Es 变到 D = 85 % 时的 98。对较低的 D 值而言，采用图 6 中的不同操作，并且在 D = 75 % 时得到 Es = 104，而 D = 50 % 时 Es = 126。

应该注意，在图 7 中的各数值是示意性的值。实际得到的各值尤其是取决于各机器在空转期间的损耗，机器的损耗本身取决于供给回路和输送回路中的 head 损失、各机器的特点等。

正如将会理解的，为了装置的生产可由一可编程序自动控制器驱动，以便按照对生产管道 9 中氧气的要求修改上述其中一种方法中的操作循环。

在某些情况下，上述操作循环可以用两个以上的许多吸附器实施，尤其是在高产率装置的情况下更是如此。

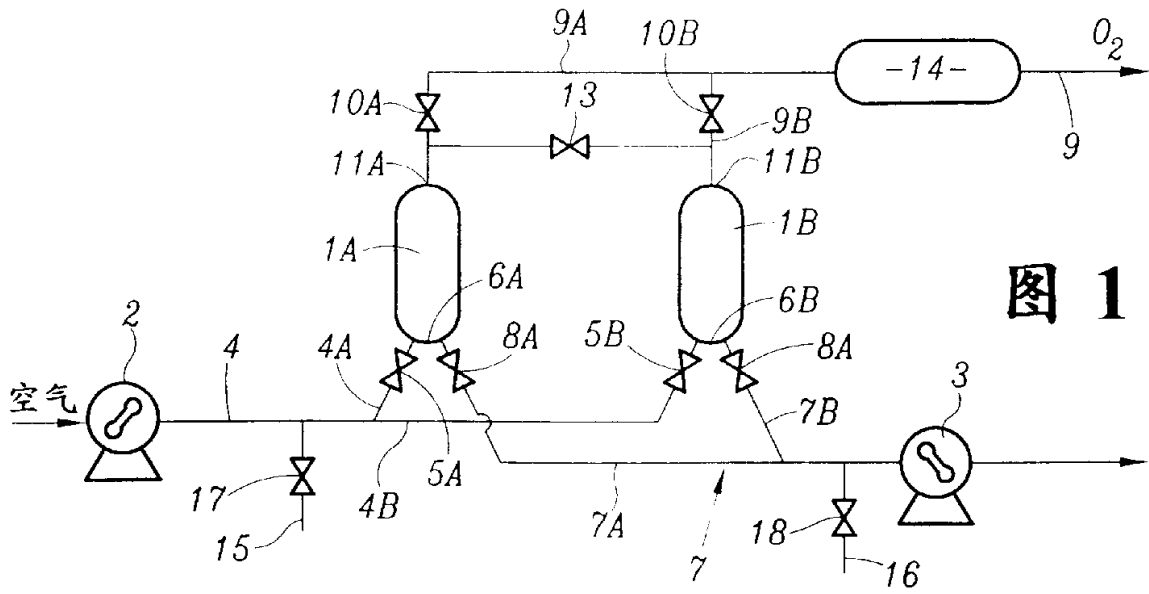


图 1

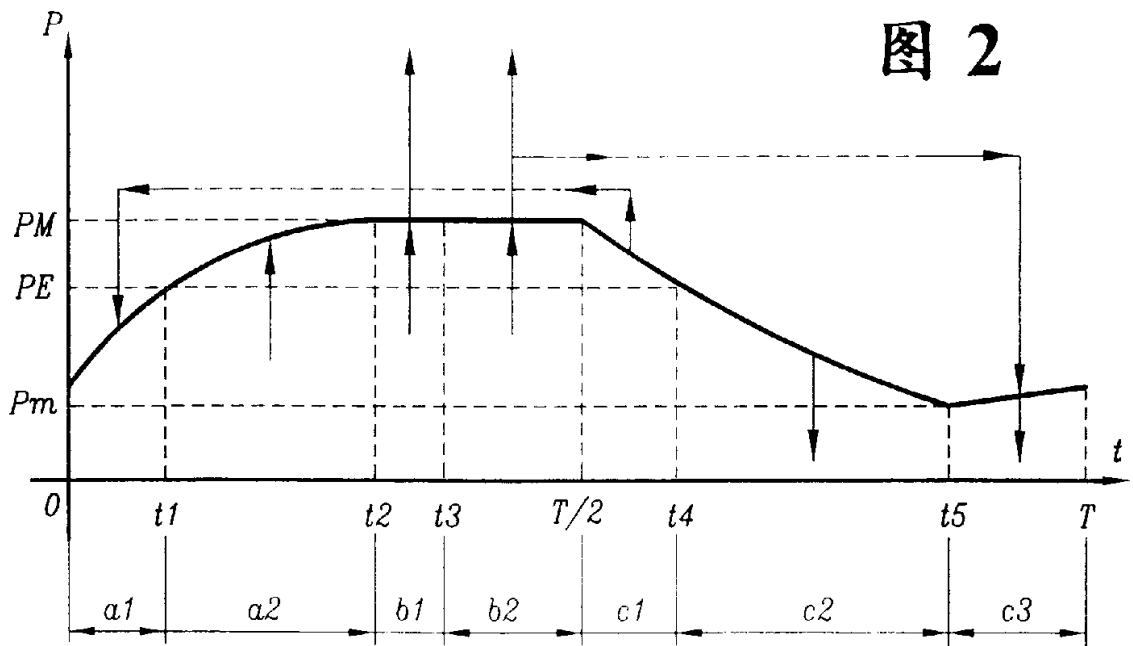


图 2

