



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107101457 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201710093411.3

(22)申请日 2017.02.21

(30)优先权数据

15/049704 2016.02.22 US

(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.J.巴拉 R.D.惠特利 G.刘

D.R.格雷厄姆 D.M.赫伦 赵峤

E.M.索伦森

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 周李军

(51)Int.Cl.

F25J 3/04(2006.01)

B01D 53/047(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页 附图8页

(54)发明名称

通过冷变压吸附制备氩的方法

(57)摘要

本发明公开从粗氩流纯化氩的方法和系统,该方法和系统利用氧选择性沸石吸附剂在-186℃至-20℃冷温度利用变压吸附,更优选在-150℃至-50℃,最优选在-130℃至-80℃。在一些实施方案中,氧选择性沸石吸附剂为4A沸石、菱沸石或其组合。

1. 一种制备纯化氩产物的方法,所述方法包括:
在 -186°C 至 -20°C 温度提供加压的粗氩蒸气流;
将加压的粗氩蒸气流引入包含氧选择性沸石吸附剂的变压吸附装置,并在 -186°C 至 -20°C 温度操作变压吸附装置;
从变压吸附装置抽取富氩产物;并且
在大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石;其中除了作为压力变化或吸附/解吸的函数外,在操作期间不提高变压吸附装置的操作温度。
2. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流来自空气蒸馏过程,从粗氩塔顶部或附近产生,具有包含氧、氮和 50mol 至 99.5mol 氩的组合物。
3. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流包含氧、约 70mol 至约 97mol 氩和约 0.5mol 氮。
4. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 -150°C 至 -50°C 温度引入变压吸附装置,并在 -150°C 至 -50°C 温度操作变压吸附装置。
5. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 -130°C 至 -80°C 温度引入变压吸附装置,并在 -130°C 至 -80°C 温度操作变压吸附装置。
6. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 2bara 至 20bara 进料压力引入变压吸附装置。
7. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 2bara 至 8bara 进料压力引入变压吸附装置。
8. 权利要求1的方法,其中所述氧选择性沸石吸附剂选自4A型沸石和钠交换菱沸石沸石。
9. 权利要求1的方法,其中所述氧选择性沸石吸附剂为具有 1.3 至 1.8 Si/Al比的钠交换菱沸石沸石。
10. 权利要求9的方法,其中所述钠交换菱沸石沸石具有约 1.6 Si/Al比。
11. 权利要求1的方法,其中所述变压吸附装置还包含用于去除氮的一种或多种基于平衡的沸石。
12. 权利要求11的方法,其中所述用于去除氮的基于平衡的沸石选自钠X型沸石、钙X型沸石、钙交换A沸石(CaA或5A)或其组合。
13. 权利要求1的方法,其中在所述加压的粗氩蒸气流引入变压吸附装置之前,提高至少一部分所述加压的粗氩蒸气流的压力,以形成要送到变压吸附装置的压缩含氩流。
14. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压蒸气,温热所述低压粗氩蒸气,并将经温热低压粗氩蒸气从 2bara 压缩到 8bara ,以形成加压的粗氩蒸气。
15. 权利要求14的方法,所述方法进一步包括使加压的粗氩蒸气从 -186°C 冷却到 -20°C 。
16. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压蒸气,并将所述低压粗氩蒸气直接从 2bara 压缩到 8bara ,以形成加压的粗氩蒸气。
17. 权利要求16的方法,所述方法进一步包括将加压的粗氩蒸气的温度从 -186°C 调节

到-20℃。

18. 权利要求1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压液体,使低压粗氩液体的压力从2bara提高到8bara,并使加压的粗氩液体蒸发,以形成加压的粗氩蒸气流。

19. 权利要求18的方法,所述方法进一步包括将加压的粗氩蒸气流温度从-186℃调节到-20℃。

20. 权利要求1的方法,其中再生氧选择性沸石吸附剂在高于主要环境压力0.1bar至0.5bar的压力进行。

21. 权利要求1的方法,其中再生氧选择性沸石吸附剂包括从变压吸附装置抽取富氧气体,并使其再循环回到低温蒸馏塔。

22. 权利要求1的方法,所述方法进一步包括将富氩产物送入蒸馏塔,以去除氮。

23. 一种制备纯化氩产物的方法,所述方法包括:

从第一低温蒸馏塔提供加压的粗氩流;

使加压的粗氩流蒸发;

将在-186℃至-20℃温度和2bara至8bara进料压力的经蒸发粗氩流引入包含氧选择性沸石吸附剂的变压吸附(PSA)装置;

在-186℃至-20℃温度操作PSA装置;

从PSA装置抽取富氩产物;并且

在大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石;其中除了作为压力变化或吸附/解吸的函数外,在操作期间不提高PSA装置的操作温度。

24. 权利要求23的方法,其中经蒸发粗氩流在-150℃至-50℃温度引入PSA装置,并在-150℃至-50℃温度操作PSA装置。

25. 权利要求23的方法,其中经蒸发粗氩流在-130℃至-80℃温度引入PSA装置,并在-130℃至-80℃操作PSA装置。

26. 权利要求23的方法,其中氧选择性沸石吸附剂选自4A型沸石、钠交换菱沸石或其组合。

27. 一种制备氩气的系统,所述系统包括:

变压吸附(PSA)装置,所述装置包括至少两个吸附剂床,各包含适合在-150℃至-50℃温度使用的氧选择性沸石吸附剂。

通过冷变压吸附制备氩的方法

[0001] 发明背景

本公开涉及制备高纯度氩的系统和方法。更具体地讲,本公开涉及通过在冷温度变压吸附纯化先前用低温精馏塔从空气回收的粗氩的系统和方法。

[0002] 已知从低温空气分离单元(ASU)设备制备氩。相同的ASU设备也可制备氧和/或氮。ASU设备通常具有高压和低压蒸馏塔和粗氩塔,如授予Howard et al.的美国专利5,313,800中所述。在一些情况下,粗氩塔可结合分壁结构的低压塔,如授予Agrawal et al.的美国专利6,240,744中所述。按照本公开意图,我们公开制备氩,虽然对本领域的技术人员显而易见的是会产生富氧和/或富氮流,该流可单独处理或返回到ASU进一步处理。

[0003] 从氧/氮/氩分离塔中部提取由低温蒸馏产生的粗氩可包含5-20%氩、小于0.1%氮和余量氧。从氩/氧分离塔顶部提取的粗氩包含至少50%体积氩、小于2%体积氮和余量氧。这种组合物更一般包含至少80%体积氩、小于0.5%体积氮和余量氧。这种纯度水平不适合很多最终用途。已用数种方法进一步纯化粗氩流,包括所谓的脱氧或吸气剂(getter)方法,需要昂贵的金属催化剂/吸气剂、现场氢,有不受控的放热反应的潜在风险;单独低温蒸馏,其需要较大蒸馏塔,在较小规模设备成本高昂;或各有其自身缺陷的多个吸附过程。

[0004] 在现有技术的数个实例(授予Jones et al.的美国专利2,810,454、授予Allam et al.的美国专利3,928,004、授予Golovko et al.的美国专利3,996,028、授予Kovak et al.的美国专利5,159,816)在低温吸附过程中用4A沸石(也称为NaA沸石)从氩分离氧。这些实例教导在低于-100°C进料温度吸附,以限制氩进入4A孔,并避免显著的氩共吸附。然而,为了再生,教导变温吸附(TSA)循环,其中必须加热以从吸附剂解吸氧。在这些再生温度,氩可以较快速率进入4A孔,并且如果使其在冷却期间与吸附剂直接接触,就保持残留在孔中,从而减小氧工作容量。这就要求通过对吸附剂抽吸真空降低压力低于环境压力,然后通过间接方法冷却回到进料温度。这些热变化与真空压力结合增加污染吸附剂以及泄漏到大气气体的可能性。

[0005] 现有技术也教导通过变压吸附(PSA)或真空变压吸附(VPSA)在环境温度用碳分子筛(CMS)或其它吸附剂纯化氩的方法(授予Nguyen的美国专利5,730,003、授予Graham et al.的美国专利7,501,009、授予Zhong et al., Rege et al.的美国专利6,500,235、授予Baksh et al.的美国专利6,527,831)。这些方法倾向于提供小于40%的较低回收率,除非利用能量和资本密集型多列PSA过程,包括2组或更多组压缩机和容器(授予Zhong et al.的美国专利6,500,235)。VPSA也在再生期间需要真空,这增加泄漏到大气污染物的机会。Verma et al.描述CMS在25°C、0°C和-84°C的气体吸收性质,显示在温度降低时, O_2 相对于Ar的选择性提高,然而,未提及在氩回收率或氩生产率或氩纯度方面提高过程性能指标的过程信息,例如循环计划、床数、操作条件等。通过将废气从PSA再循环回到低温蒸馏设备,可减轻从PSA的低氩回收率。然而,在使用CMS时,过程需要保证碳不返回到低温蒸馏塔的措施。例如,可使用过滤系统(授予Graham et al.的美国专利7,501,009)。关于那一点,合乎需要的是减小甚至消除系统中所用碳的量。

[0006] 因此,合乎需要的是研发纯化氩(Ar)气体的系统和方法,该系统和方法实现一种

或多种下列改进:提高氩回收率;需要较少设备;需要较少能量;限制废物流;通过提高产率减少废物流再循环;限制返回到低温蒸馏塔的碳的量;减少对过滤再循环流的需要;减小床尺寸;提高生产率;和其它改进。本文讨论满足一种或多种这些合乎需要品质的纯化粗氩流的系统和方法。

[0007] 发明概述

一些实施方案提供在现有技术系统和方法中的以上提到的问题和/或其它问题的解决方法。

[0008] 一些实施方案提供制备纯化氩产物的方法,所述方法包括,在 -186°C 至 -20°C 温度和2bara至20bara压力作为蒸气提供加压的粗氩流;将加压的粗氩流引入包含氧选择性沸石吸附剂的变压吸附装置,并在 -186°C 至 -20°C 操作;从变压吸附装置抽取富氩产物;并在大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石吸附剂。在一些实施方案中,将粗氩流在 -150°C 至 -50°C 温度送到PSA,在一些实施方案中 -130°C 至 -80°C 。在一些实施方案中,将粗氩蒸气流以2bara至8bara进料压力送到PSA。在一些实施方案中,氧选择性沸石吸附剂选自4A型沸石和钠交换菱沸石(NaCHA)沸石,在一些情况下,PSA中的氧选择性沸石吸附剂为具有1.3和1.8或约1.6(NaCHA(1.6)) Si/Al比的钠交换菱沸石沸石。

[0009] 一些实施方案提供制备纯化氩产物的方法,所述方法包括,从第一低温蒸馏塔提供粗氩流;使粗氩流蒸发;使粗氩蒸气流通过变压吸附装置;从变压吸附装置抽取富氩产物;并再生氧选择性沸石吸附剂,其特征在于,将粗氩流在 -186°C 至 -20°C 温度送到PSA装置;PSA装置包含氧选择性沸石吸附剂;除了作为压力变化和吸附热的函数外,在PSA期间不提高温度;并且氧选择性沸石吸附剂在大于主要环境压力的压力再生。在一些实施方案中,氧选择性沸石吸附剂选自4A沸石、钠交换菱沸石及其组合。在一些实施方案中,PSA在 -150°C 至 -50°C 进行。

[0010] 一些实施方案提供制备氩气的系统,所述系统包括变压吸附装置,该装置包括至少两个吸附剂床,各包含适合在 -150°C 至 -50°C 温度使用的氧选择性沸石吸附剂。

[0011] 以下提出本发明的一些实施方案:

实施方案1. 一种制备纯化氩产物的方法,所述方法包括:在 -186°C 至 -20°C 温度提供加压的粗氩蒸气流;将加压的粗氩蒸气流引入包含氧选择性沸石吸附剂的变压吸附装置,并在 -186°C 至 -20°C 温度操作变压吸附装置;从变压吸附装置抽取富氩产物;并且在大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石;其中除了作为压力变化或吸附/解吸的函数外,在操作期间不提高变压吸附装置的操作温度。

[0012] 实施方案2. 实施方案1的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流来自空气蒸馏过程,从粗氩塔顶部或附近产生,具有包含氧、氮和50%mol至99.5%mol氩的组合物。

[0013] 实施方案3. 实施方案1或2中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流包含氧、约70%mol至约97%mol氩和约0.5%mol氮。

[0014] 实施方案4. 实施方案1-3中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 -150°C 至 -50°C 温度引入变压吸附装置,并在 -150°C 至 -50°C 温度操作变压吸附装置。

[0015] 实施方案5. 实施方案1-3中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在 -130°C 至 -80°C 温度引入变压吸附装置,并在 -130°C 至 -80°C 温度操作变压吸附装置。

[0016] 实施方案6. 实施方案1-5中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在2bara

至20bara进料压力引入变压吸附装置。

[0017] 实施方案7. 实施方案1-5中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流在2bara至8bara进料压力引入变压吸附装置。

[0018] 实施方案8. 实施方案1-7中任一项的方法,其中所述氧选择性沸石吸附剂选自4A型沸石和钠交换菱沸石沸石。

[0019] 实施方案9. 实施方案1-7中任一项的方法,其中所述氧选择性沸石吸附剂为具有1.3至1.8 Si/Al比的钠交换菱沸石沸石。

[0020] 实施方案10. 实施方案9的方法,其中所述钠交换菱沸石沸石具有约1.6 Si/Al比。

[0021] 实施方案11. 实施方案1-10中任一项的方法,其中所述变压吸附装置还包含用于去除氮的一种或多种基于平衡的沸石。

[0022] 实施方案12. 实施方案11的方法,其中所述用于去除氮的基于平衡的沸石选自钠X型沸石、钙X型沸石、钙交换A沸石(CaA或5A)或其组合。

[0023] 实施方案13. 实施方案1-12中任一项的方法,其中在所述加压的粗氩蒸气流引入变压吸附装置之前,提高至少一部分所述加压的粗氩蒸气流的压力,以形成要送到变压吸附装置的压缩含氩流。

[0024] 实施方案14. 实施方案1-5和7-13中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压蒸气,温热所述低压粗氩蒸气,并将经温热低压粗氩蒸气从2bara压缩到8bara,以形成加压的粗氩蒸气。

[0025] 实施方案15. 实施方案14的方法,所述方法进一步包括使加压的粗氩蒸气从-186℃冷却到-20℃。

[0026] 实施方案16. 实施方案1-5和7-13中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压蒸气,并将所述低压粗氩蒸气直接从2bara压缩到8bara,以形成加压的粗氩蒸气。

[0027] 实施方案17. 实施方案16的方法,所述方法进一步包括将加压的粗氩蒸气的温度从-186℃调节到-20℃。

[0028] 实施方案18. 实施方案1-5和7-13中任一项的方法,其中所述加压的粗氩蒸气流如下产生:从空气蒸馏过程抽取粗氩作为低压液体,使低压粗氩液体的压力从2bara提高到8bara,并使加压的粗氩液体蒸发,以形成加压的粗氩蒸气流。

[0029] 实施方案19. 实施方案18的方法,所述方法进一步包括将加压的粗氩蒸气流温度从-186℃调节到-20℃。

[0030] 实施方案20. 实施方案1-19中任一项的方法,其中再生氧选择性沸石吸附剂在高于主要环境压力0.1bar至0.5bar的压力进行。

[0031] 实施方案21. 实施方案1-20中任一项的方法,其中再生氧选择性沸石吸附剂包括从变压吸附装置抽取富氧气体,并使其再循环回到低温蒸馏塔。

[0032] 实施方案22. 实施方案1-21中任一项的方法,所述方法进一步包括将富氩产物送入蒸馏塔,以去除氮。

[0033] 实施方案23. 一种制备纯化氩产物的方法,所述方法包括:从第一低温蒸馏塔提供加压的粗氩流;使加压的粗氩流蒸发;将在-186℃至-20℃温度和2bara至8bara进料压力

的经蒸发粗氩流引入包含氧选择性沸石吸附剂的变压吸附 (PSA) 装置;在 -186°C 至 -20°C 温度操作PSA装置;从PSA装置抽取富氩产物;并且在大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石;其中除了作为压力变化或吸附/解吸的函数外,在操作期间不提高PSA装置的操作温度。

[0034] 实施方案24. 实施方案23的方法,其中经蒸发粗氩流在 -150°C 至 -50°C 温度引入PSA装置,并在 -150°C 至 -50°C 温度操作PSA装置。

[0035] 实施方案25. 实施方案23的方法,其中经蒸发粗氩流在 -130°C 至 -80°C 温度引入PSA装置,并在 -130°C 至 -80°C 操作PSA装置。

[0036] 实施方案26. 实施方案23-25中任一项的方法,其中氧选择性沸石吸附剂选自4A型沸石、钠交换菱沸石或其组合。

[0037] 实施方案27. 一种制备氩气的系统,所述系统包括:变压吸附 (PSA) 装置,所述装置包括至少两个吸附剂床,各包含适合在 -150°C 至 -50°C 温度使用的氧选择性沸石吸附剂。

[0038] 本文描述旨在为说明性质,本领域的技术人员应很容易认识落在本公开范围和精神内的另外的变化和实施方案。

[0039] 附图简述

图1显示根据本文所述一些实施方案的基础系统的示意图;

图2为描绘根据一些实施方案使用的PSA循环的流程图;

图3A为描绘CMS在环境温度的模拟回收率和生产率性能的图解;

图3B为描绘4A沸石在冷温度的模拟回收率和生产率性能的图解;

图3C为描绘钠菱沸石在冷温度的模拟回收率和生产率性能的图解;

图4为描绘不同吸附剂在不同温度的有效选择性和 O_2 容量的图解。

[0040] 图5为一些实施方案的系统示意和流程图;

图6为一些实施方案的系统示意和流程图;

图7为一些实施方案的系统示意和流程图;

图8为一些实施方案的系统示意和流程图。

[0041] 发明详述

本公开集中在处理通过低温空气纯化系统产生的粗氩流,但认识到可使用任何粗氩源。例如,粗氩流可来自所述低温空气纯化系统或作为来自工业应用的回收流和其它来源。

[0042] 本文所用术语“塔”是指蒸馏或分馏塔或区域,即接触塔或区域,其中液相和气相逆向接触实现流体混合物的分离,例如,通过气相和液相在塔内安装的一系列垂直隔开的盘或板上接触,和/或在填充元件(如结构化或无规填料)上接触。关于蒸馏塔的细节,见the *Chemical Engineer's Handbook* (化学工程手册), 第五版, R. H. Perry和C. H. Chilton主编, McGraw-Hill Book Company, New York, 第13节, The Continuous Distillation Process (连续蒸馏过程)。术语双塔用于指较高压塔上部与较低压塔下部有热交换关系。

[0043] 本文所用术语“流体”指气体、液体或其组合。

[0044] 本文所用术语“变压吸附”、“PSA”或“变压吸附器”或类似术语指不包括真空的变压吸附。在任何循环步骤中利用真空时,应参考“真空变压吸附”、“VPSA”或类似术语。为了清楚,对于PSA循环中的所有步骤,在本公开方法中涉及的PSA包括处于或高于主要环境压

力的压力,除非另外说明。

[0045] 本文所用术语“环境压力”指在过程位置环境空气的压力。

[0046] 本文所用术语“粗氩塔”指与双塔低温空气分离设备相关的蒸馏塔(见美国专利5,730,003,图1,装置53)。塔的操作压力一般为1bara至2bara。

[0047] 本文所用术语“粗氩”指从粗氩塔顶部或附近去除的含氩流体。粗氩一般包括不同量的氩、氧和氮。取决于来源,粗氩包含至少50%mol氩,更一般至少80%mol氩,余量为氮和氧。

[0048] 本文所用术语“富氩产物”指已富含氩且至少贫氧的分离产物。

[0049] 本文所用术语“冷压缩机”指用于提高具有低于环境(一般远低于环境)的入口温度的蒸气的压力的压缩机。例如,-186℃至-20℃。

[0050] 本文所用术语“热压缩机”指用于提高具有约环境入口温度的蒸气压力的压缩机。使用环境冷却源,如空气或水,在热交换器中使排出流体冷却到接近环境温度。

[0051] 本文所用术语“加压的粗氩”指在大于粗氩塔的压力粗氩流体。例如,2bara至20bara。

[0052] 本文所用术语“冷加压粗氩”指在2bara至20bara压力和-186℃至-20℃温度的粗氩流体。

[0053] 本文所用术语“冷Ar PSA”指用于处理含氩进料以产生富氩产物的PSA。操作压力总是高于环境压力,操作温度为-186℃至-20℃。

[0054] 本文所用术语“再生/清洗(purge)气体”指在制备中用于另一个进料循环的用于从吸附剂解吸杂质的基本不含杂质的气体。

[0055] 本文所用术语“废气”指在放空和清洗步骤期间来自容器的空隙气体和解吸气体的混合物。它在进料和压力平衡步骤后从PSA系统作为低压流抽取。

[0056] 本文所用术语“最终氩处理装置”指用于提供富氩产物精制纯化和/或液化的装置。处理步骤为空气分离的技术人员已知。关于更多细节,参考授予Graham et al.的美国专利7,501,009。

[0057] 本文所用术语“泵”指用于提高液体压力的装置。

[0058] 本文所用术语“热交换器”指用于将热量从较热流体传到较冷流体的装置。间接传热在于较热流体和较冷流体不混合,而是由金属制成的表面分隔。

[0059] 本文所用术语“蒸发器”指用于使液体转变成蒸气的热交换器,热量由外部热流体提供。

[0060] 图1为描绘基础系统和方法的示意图。粗氩源100提供粗氩流体,在作为进料气体(流110)通到PSA 120(在此显示为2-床装置)之前,该流体调节到-186℃至-20℃温度和2bara至20bara压力(T&P转变)。流110的压力(在到PSA的进料入口检测)限定PSA的最大操作压力。PSA床130A,130B装有有利于氧相对氩的选择性的沸石。PSA产生富氩产物140,它包含比进入PSA的流体更低氧浓度的流体。在床130A或130B中的压力降低到高于主要环境压力0.1bar至0.5bar(在PSA的清洗出口测量)并清洗以再生沸石吸附剂时,PSA也产生废物流150。废物流150包括比进入PSA 120的流体含更高氧浓度的流体,并且可送回到系统的以前部分,例如,空气纯化装置,或通到系统的另一部分进一步处理。

[0061] 图2描绘在一些实施方案使用的示例性PSA过程中的具体循环步骤。本领域的技术

人员应认识到,可使用附加床,并且可在不偏离本公开范围和精神下根据需要修改PSA循环步骤。

[0062] 如图2中所绘,PSA循环可概括为:步骤1:进料;步骤2:平衡减压1;步骤3:双平衡减压2;步骤4:逆流放空;步骤5:清洗;步骤6:平衡再加压1;步骤7:双平衡再加压2;和步骤8:用产物和进料再加压。

[0063] 在此显示的示例性PSA循环计划为2-床多步过程,其中各床经历以下循环序列:吸附(进料);平衡减压;逆流放空;清洗;平衡再加压;和用产物和进料再加压。循环序列显示顶部-顶部和中部-底部压力平衡。也可将通过吸附剂床底部(进料)端转移平衡气体认为是压力平衡的有效手段。可利用同时顶部平衡,或代替顶部平衡,实现通过吸附剂床底部转移平衡气体。本领域的技术人员应了解PSA装置的这些和其它实施方案。本发明的技术人员应了解,可用其它循环计划作为供选实施方案。

[0064] 如本文所述,PSA床130A,130B(见图1)装有O₂选择性沸石。在一些实施方案中,PSA床基本不含碳,特别是在其它富氩PSA方法中通常发现的碳分子筛(CMS)。通过选择O₂选择性分子筛和本文所述低温,可相对于现有方法在选择性和生产率两个方面显著改进,例如在环境温度利用CMS的那些方法(例如,Graham et al.美国专利7,501,009)。

[0065] 在一些实施方案中,PSA在-186℃至-20℃进行,在一些实施方案中-150℃至-50℃,在一些实施方案中-130℃至-80℃,或这些温度之间的任何值或值的范围。通过允许依赖压力变化和吸附热而改变温度,而不是通过主动加热或主动冷却,简单地在PSA期间保持温度。

[0066] 在PSA床吸附(进料)步骤期间,产生富氩流140。一旦PSA床130A或130B(见图1)被杂质饱和并且转移平衡气体完成,就通过减压再生,随后用氩气体产物逆流清洗,以解吸O₂。这种减压和清洗气体包括废气流150(图1),该气流具有高O₂浓度,并可任选再循环回到粗氩源进一步纯化。与CMS系统相比,在一些实施方案中,该废气150基本不含碳,从而排除对滤器的需要和减小挥发性碳引入粗氩源的潜在富氧环境的可能性。当此再生进行时,用第二床产生氩产物流。2-床多步方法不允许在连续产物抽取下连续进料。然而,在PSA领域熟知,使用多床(多于2个床)PSA方法允许连续制备。

[0067] 在一些实施方案中,富氩产物包含大于90%氩。在一些实施方案中,富氩产物包含大于99%氩。在一些实施方案中,富氩产物包含大于99.99%氩。在一些实施方案中,富氩产物包含大于99.999%氩。在一些实施方案中,富氩产物包含大于99.9998%氩。图4为对于CMS在20℃、4A沸石在不同温度和NaCHA(1.6)在-100℃,有效的O₂/Ar选择性-O₂容量的绘图。有效选择性从 $H_{O_2}/H_{Ar} * (K_{O_2}/K_{Ar})^{0.5}$ 计算,其中H为亨利常数,K为相应气体的吸收速率常数。这种计算组合平衡选择性和动力学选择性以评价吸附过程中的总分离效率。

[0068] 图4显示与4A沸石在环境(20℃)温度比较时,CMS在环境(20℃)温度的选择性和O₂容量均较佳。然而,与在环境温度的CMS比较,在-100℃的4A沸石显示高得多的O₂容量,出乎预料的是,与在环境条件的CMS比较保持等同的有效选择性。现有技术教导这些方法使用4A沸石必须低于-133℃操作以达到实用的O₂/Ar选择性,如4A在-150℃的数据点所示(参见例如美国专利3,996,028, Golovko)。然而,在低温,现有技术教导,在变压清洗期间,不能有效地从4A沸石解吸O₂,必须在-150℃吸附后加热和/或施加真空以恢复稳态O₂工作容量。加热和/或施加真空带来多个缺点,例如:非常耗能的热再生;设备上的热应力;和增加

的渗漏入系统的可能性。渗漏入系统可能在真空系统中更有害,因为真空将漏入物带入系统,引入外部污染物。根据本文所述实施方案,在再生循环期间不加热或施加真空。即,在等于或大于主要环境压力的压力再生氧选择性沸石吸附剂床。不对任何PSA循环施加真空。从现有技术方法非显而易见的是,对沸石吸附剂的PSA循环可在本文设想的低温进行,例如-186℃至-20℃,在一些实施方案中-150℃至-50℃,在一些实施方案中-130℃至-80℃,同时保持基本不被重复循环削弱的稳态O₂工作容量。

[0069] 变压吸附系统可以为任何适合系统,但一般包括至少两个变压吸附容器130A和130B,各包含一层或多层吸附剂。至少一层包括氧选择性沸石吸附剂,特别是很好适合所涉及低温的吸附剂。由于在这些温度的性能和不含碳这一事实,可用4A沸石和菱沸石。具体地讲,美国专利申请15/049610、15/049659和15/049634,其标题为“Modified Chabazite Adsorbent Compositions, Methods of Making and Using Them”(改性菱沸石吸附剂组合物,其制备和使用方法)(案卷号07939、07952和07953),与本文同时提交(并全文通过引用结合到本文中),描述很适用于本文所述系统和方法的改性菱沸石。

[0070] 在一些实施方案中,吸附剂选自4A沸石和菱沸石沸石或其组合。使用时,菱沸石沸石一般为具有约1.3至约1.8 Si/Al比的钠交换沸石,在一些实施方案中约1.6。可有利避免碳分子筛吸附剂。也可使用其它碱交换菱沸石,例如混合钾-钠菱沸石。

[0071] 除了氧选择性沸石吸附剂外,变压吸附容器可包括另外的吸附剂或颗粒作为单独层或与其混合。例如,在一些实施方案中,也可在PSA过程中用氮选择性吸附剂去除氮。氮选择性吸附剂可以为用于去除氮的基于平衡的沸石。在一些实施方案中,用于去除氮的基于平衡的沸石为钠X型沸石、钙X型沸石、钙交换A沸石(CaA或5A,其中Ca交换水平一般为80%或更大)或其组合。

[0072] 在一些实施方案中,避免CMS,以排除碳引入低温系统。变压吸附系统可通过在本领域已知的不同循环步骤操作,尤其在氮PSA系统中使用的步骤。

[0073] 在以下描述中,应了解,PSA操作的最大进料压力为2bara至20bara,在一些实施方案中2bara至8bara,而再生压力则高于主要环境压力0.1bar至0.5bar。也应了解,PSA操作的温度为-186℃至-20℃,在一些实施方案中-150℃至-50℃,在一些实施方案中-130℃至-80℃。

[0074] 本发明的一个实施方案图示说明于图5中。从粗氩塔500的顶部或附近作为蒸气产生粗氩流501。使流501在冷压缩机503中提高压力,以形成加压的粗氩流505。任选使流505在热交换器507中温热至所需吸附温度,以产生冷加压粗氩流110。流110供料到冷Ar PSA 120。在吸附压力作为产物产生富氩产物流140,并在低于吸附压力但大于主要环境压力的压力抽取废气流150。任选使富氩产物流140在热交换器507中冷却,然后引到最终氩处理装置511。装置511可液化所有或部分流509,和/或可从流509去除残余氮杂质。任选使废气流150在热交换器507中冷却,然后作为再循环流513返回到粗氩塔500。

[0075] 由于与压缩机503相关的升温和流513和505之间所需的温度差,流513可能太热,以致于不能直接返回进入粗氩塔500。在这种情况下,可在图5的布置中包括一些任选步骤。例如:1)在再循环到粗氩塔500之前可用另外的热交换器进一步冷却流513;2)在引入热交换器507之前可用另外的热交换器冷却流505;3)可将另外的冷流引入热交换器507,以提供冷冻级冷却,从而使流513和任选流509冷却。

[0076] 本发明的另一个实施方案图示说明于图6中。该实施方案类似于图5的实施方案，例外之处是其中处理粗氩流501的次序。如图6中所示，首先在热交换器507中温热流501，以产生流605，随后使其在冷压缩机503中提高压力，以形成冷加压粗氩流110。与图5的实施方案比较，该实施方案排除对进一步冷却流513和任选流509的需要。

[0077] 本发明的另一个实施方案图示说明于图7中。该实施方案类似于图6的实施方案，不同之处在于用热压缩机703代替冷压缩机503，另外已增加热交换器704。如图7中所示，首先在热交换器507中温热流501，以产生流605。进一步使流605在热交换器704中温热至接近环境温度，以成为流705。使流705在热压缩机703中提高压力，然后在冷却器707中去除压缩热，从而使加压的粗氩流709返回到接近环境温度。使流709在热交换器704中冷却到所需冷温度，以形成冷加压粗氩流110。与图6的实施方案比较，该实施方案排除对构造和操作冷压缩机503的需要。

[0078] 本发明的另一个实施方案图示说明于图8中。该实施方案类似于图5的实施方案，但有数个例外。基本区别是：1) 粗氩源为液体，而不是蒸气；和2) 已去除图5的冷压缩机503，并用泵803和蒸发器807代替。如图8中所示，从粗氩塔500顶部或附近作为液体产生粗氩流801。使流801在泵803中提高压力，以形成流805，然后在蒸发器807中蒸发，以产生加压的粗氩流505。任选使流505在热交换器507中温热至所需吸附温度，以产生冷加压粗氩流110。方法的其余部分类似图5中所述。

[0079] 蒸发流805所需的热量可通过冷却或冷凝与主低温过程相关的任何适合流提供，并且很容易由空气分离的技术人员确定，例如引入的预冷却空气流。对空气分离的技术人员也显而易见的是，可通过从高位抽取液体流801除去泵803，并允许液体在蒸发器807中蒸发前向下流到低位。由于已知为静压头的影响，液体从高位传送到低位使液体的压力提高。用于蒸发和不用泵提高压力的技术实例说明于美国专利5,730,003中。

[0080] PSA循环和关于控制再循环流将PSA结合到低温蒸馏塔的其他实施方案描述于Graham et al的美国专利7,501,009中。

实施例

[0081] 通过工业中常用的动态模拟计算机程序模拟和评价以下实施例。模拟采用包含约94.95%Ar、5%O₂和余量N₂的粗氩流，代表通过低温精馏产生的粗氩流。

[0082] 实施例1：通过冷蒸气PSA用4A沸石制备氩

使用4A沸石吸附剂，用利用图2所示2-床8-步冷氩PSA过程的图1和2中所绘方法和系统以主产物(Ar)回收率和生产率形式计算过程性能指标。用115.4kg吸附剂填充的各吸附床具有2.44m长度和0.30m直径。PSA循环按照图2中所示的序列分别在4.96bara压力和-130℃温度操作。假定床以前已用主产物气体加压到循环的最高压力水平，将包含94.95%mol Ar、5%mol O₂和其余N₂的进料气体混合物引入床的入口端，并从床的出口端排出未吸附气体(首先是纯化的Ar)。继续进料步骤，直至优先吸附组分(O₂)的传质区域达到床的出口端，而不基本穿透它。在进料步骤(步骤1)期间流速保持在28.40Nm³/h，且在接近进料压力和温度包含2.0ppm O₂的流出气体从产物槽(槽A)作为流11(图2)以12.93Nm³/h速率抽取。在进料步骤结束，使该床与经历平衡再加压步骤(步骤6)的第二床连接，一部分空隙和解吸的气体从第一床的产物端转移到第二床的产物端，因此，使第一床压力在此步骤(步骤2)结束降低到约

3.78bara。在步骤2后,引入双末端平衡减压步骤(图2中的步骤3),以从该床的两个末端从第一床转移更多共吸附和空隙气体到第二床,因此,第一床的压力下降到约3.11bara。双末端再加压可通过将塔的顶端和第一床的中部或底端连接到第二床的底端来进行。然后,用主产物气体在1.32bara(在此环境压力为1.013bara)使该塔逆流减压(步骤4),随后逆流清洗(步骤5)。在清洗步骤后,随后通过压力平衡(步骤6和7)和加压(步骤8)步骤使该塔加压,以返回前述循环开始和重复的压力水平。利用所有这些步骤,完整循环在750秒内完成。从进料气体的(几乎)无 O_2 的净氮回收率为47.93%,生产率为 $36.33\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ 床(图3B)。这证明可用所提出方法在低温从进料气体去除 O_2 。可任选通过蒸馏或PSA中的第二层吸附剂实现进一步去除 N_2 。

[0083] 实施例2:通过冷蒸气PSA用NaCHA(1.6)制备氮

使用NaCHA(1.6)吸附剂,用利用图2所示2-床8-步冷氮PSA过程的图1和2中所绘方法和系统以主产物(Ar)回收率和生产率形式计算过程性能指标。用115.4kg吸附剂填充的各吸附床具有2.44m长度和0.30m直径。PSA循环按照图2中所示的序列分别在4.96bara压力和 -100°C 温度操作。假定床先前已用主产物气体(纯化的Ar)加压到循环的最高压力水平,将包含94.95%mol Ar、5%mol O_2 和剩余 N_2 的进料气体混合物引入床的入口端,并从床的出口端排出未吸附气体(主要为Ar)。继续进料步骤,直至优先吸附组分(O_2)的传质区域达到床的出口端,而不基本穿透它。在进料步骤(步骤1)期间流速保持在 $32.77\text{Nm}^3/\text{h}$,且在接近进料压力和温度包含2.0ppm O_2 的流出气体从产物槽(槽A)作为流11(图2)以 $15.55\text{Nm}^3/\text{h}$ 速率抽取。在进料步骤结束,使该床与经历压力平衡再加压步骤(步骤6)的第二床连接,一部分空隙和解吸的气体从第一床的产物端转移到第二床的产物端,从而使第一床压力在此步骤(步骤2)结束降低到约4.36bara。在步骤2后,引入双末端平衡减压步骤(图2中的步骤3),以从该床的两个末端从第一床转移更多共吸附和空隙气体到第二床,因此,第一床的压力下降到约3.12bara。双末端再加压可通过将塔的顶端和第一床的中部或底端连接到第二床的底端来进行。然后,用主产物气体在1.32bara(其中环境压力为1.013bara)使该塔逆流减压(步骤4),随后逆流清洗(步骤5)。在清洗步骤后,随后通过压力平衡(步骤6和7)和加压(步骤8)步骤使该塔加压,以返回前述循环开始和重复的压力水平。利用所有这些步骤,完整循环在550秒内完成。从进料气体的(几乎)无 O_2 的净氮回收率为49.97%,生产率为 $43.74\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ 床(图3C)。这证明可用所提出的方法在低温从进料气体去除 O_2 。可任选通过蒸馏或在PSA中的第二层吸附剂进一步去除 N_2 。

[0084] 比较性实施例:通过环境PSA用CMS制备氮

使用CMS,利用4A沸石和NaCHA(1.6)吸附剂用以上讨论的2-床8-步PSA方法进行过程性能评价。与前述实施例不同,基于CMS的过程在环境温度操作。另外,最高和最低压力水平分别保持在约7.22bara和1.15bara。因此,在 20°C 进料温度利用CMS,从进料气体的(几乎)无 O_2 的净氮回收率为31.20%,生产率为 $30.97\text{Nm}^3/\text{h}/\text{m}^3$ 床(图3A)。(这种方法描述于授予Graham, et al.的美国专利7,501,009,所述专利全文通过引用结合到本文中)。

[0085] 示例性结果:

图3A至3C显示使用上述循环步骤的实施例1、2和比较性实施例各自的PSA模拟结果。显示了作为温度的函数,冷4A和冷NaCHA(1.6) vs. 环境CMS的回收率和生产率益处。最佳生产率在约 -100°C 出现,而在此温度回收率显著优于环境温度CMS氮PSA。与CMS的7.22bara进

料压力比较,也只在5bara进料压力达到冷沸石氩PSA的模拟性能。这种较低进料压力可很容易在低温蒸馏设备从静液体压头得到。7.22bara进料压力需要另外的压缩机。这些性能益处得到以下商业优点:

1) 氩回收率从在CMS中约30%提高到在沸石中约50%。因此,减少回到蒸馏塔的再循环。

[0086] 2) 提高氩生产率(例如,加倍),减小床尺寸和减少成本,并能够在较大设备中纯化粗氩。

[0087] 3) 如果用再循环回到蒸馏塔,消除在富O₂环境中易燃碳颗粒的安全问题。去除在CMS氩PSA中存在的滤器,从而减少设备费用和资本支出。

[0088] 4) 进料压力减小到不需要压缩机的水平。显著减少资本、操作和维护费用。

[0089] 已关于数个示例性实施方案阐述本发明。然而,本发明的范围应从以下权利要求确定。例如,可用任何多种系统组件布置进行所述方法和达到所需结果,这些系统和方法可单独或作为较大系统或方法的一部分执行。

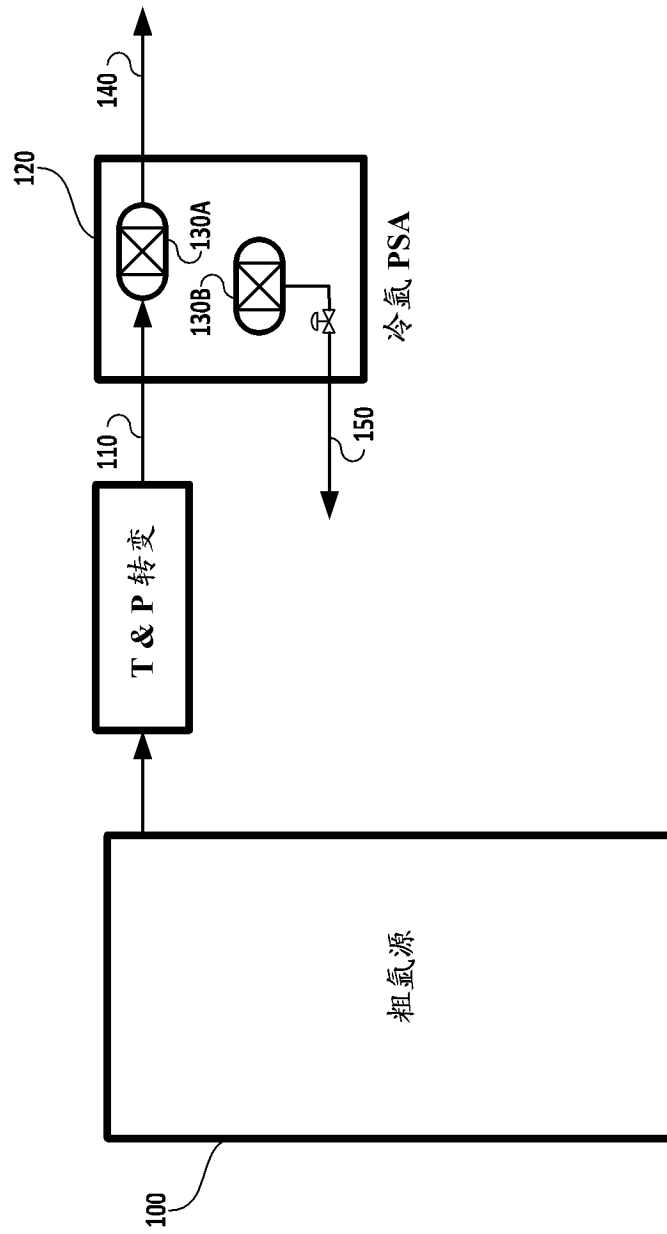


图 1

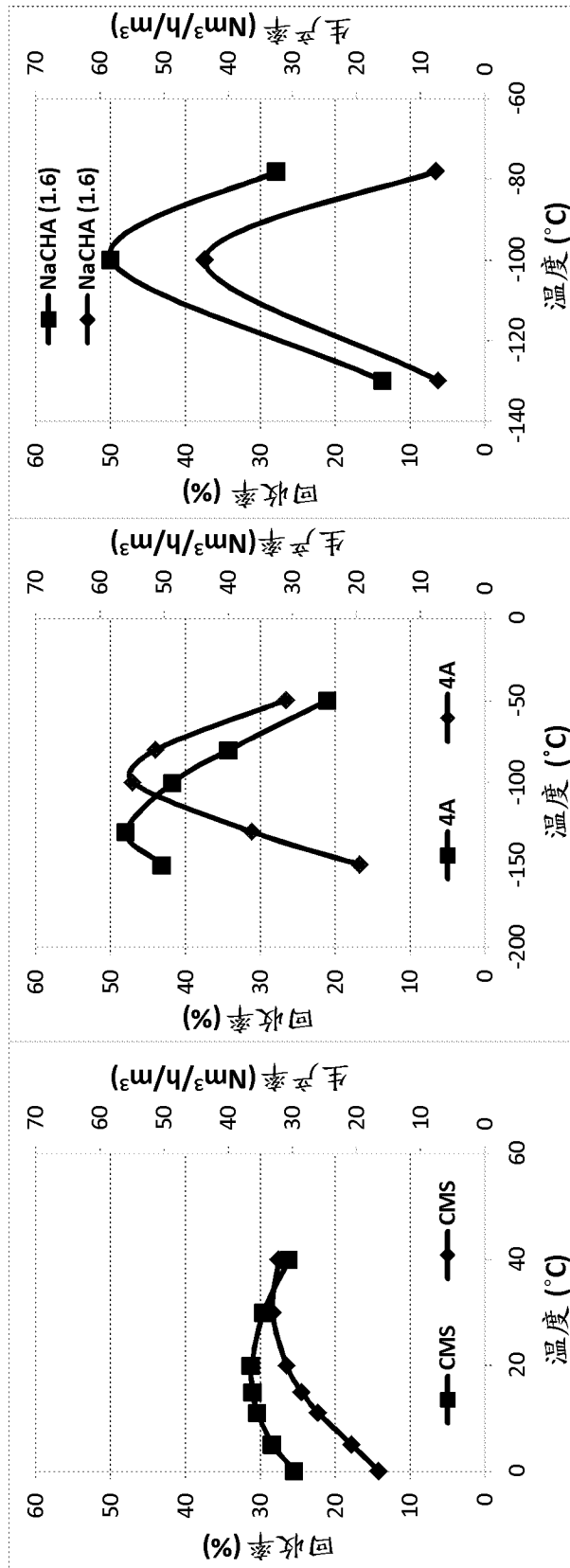


图 3A

图 3B

图 3C

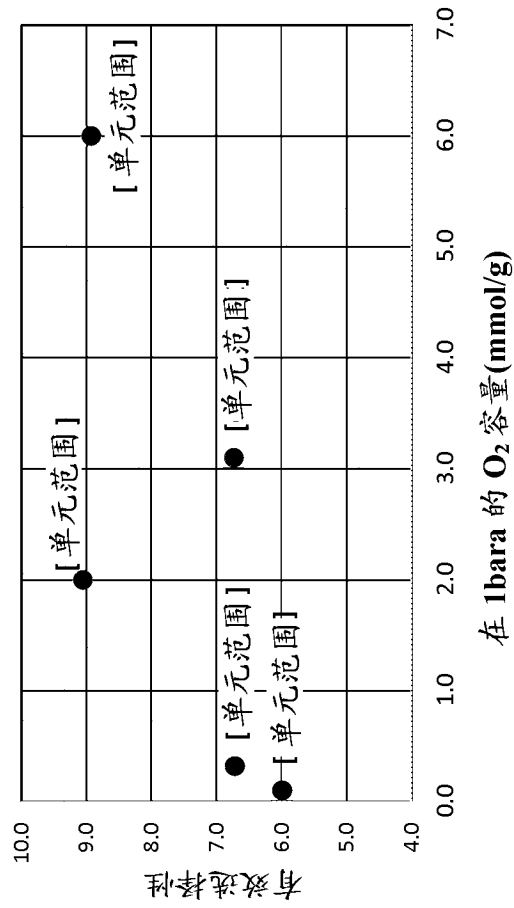


图 4

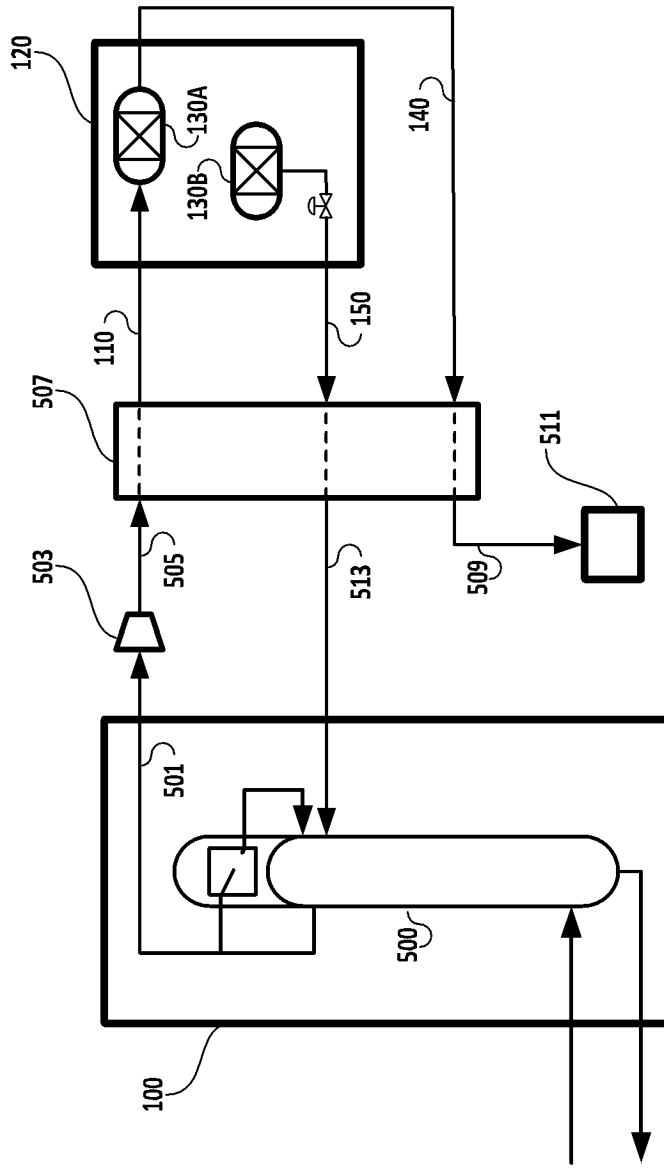


图 5

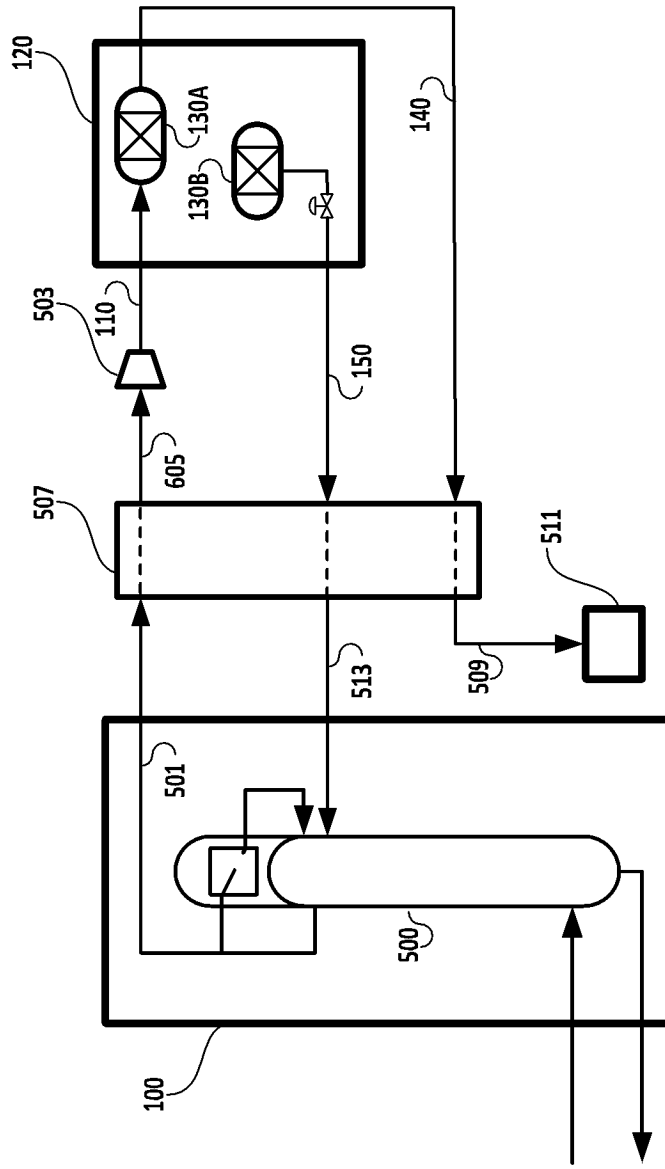


图 6

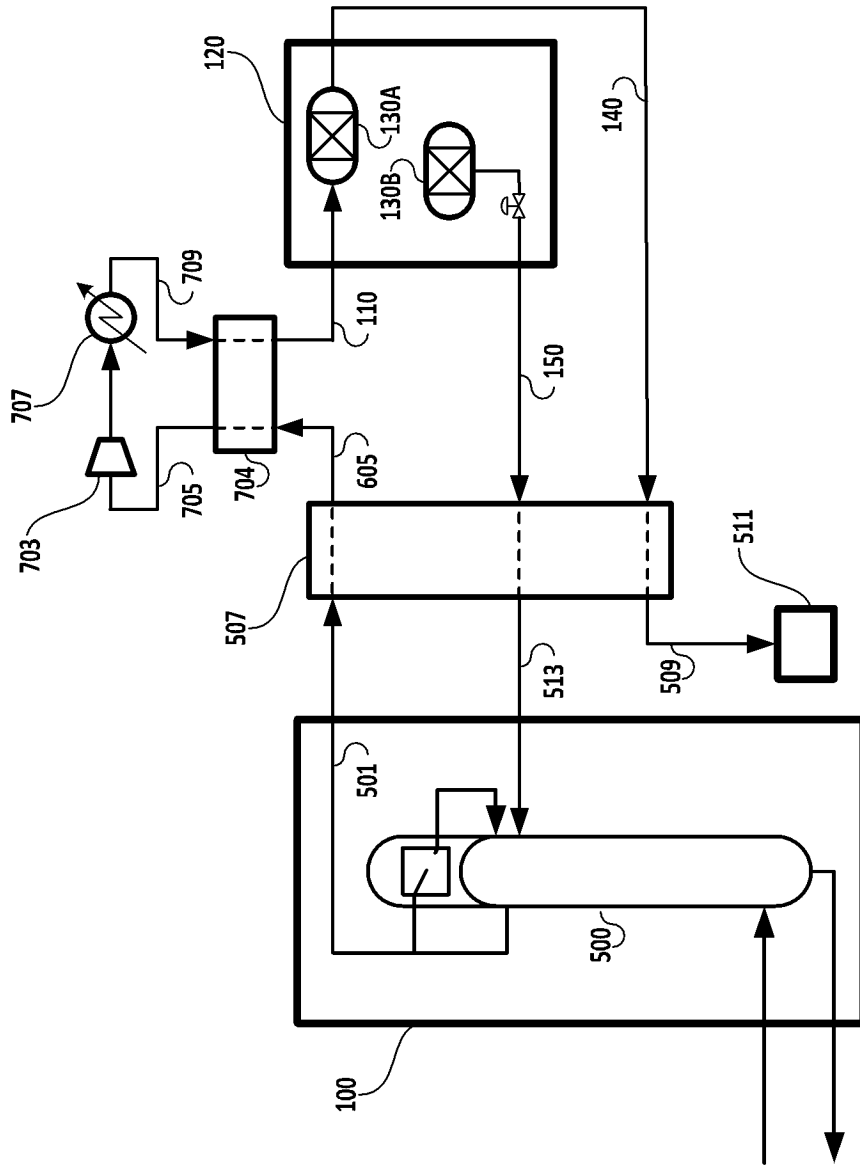


图 7

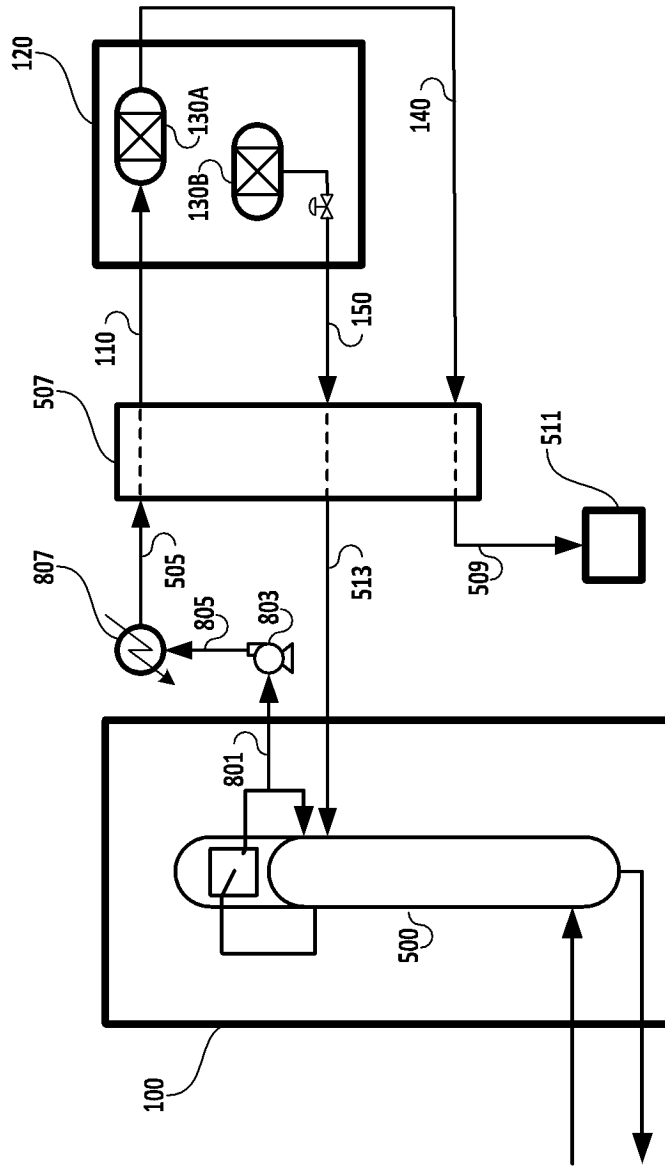


图 8